Om kondensationer av ω-brompinakolin med aldehyder och några därvid erhållna produkter

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AV

VITTERHETS HISTORIE OCH ANTIKVITETS FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION
FÖR FILOSOFIE DOKTORSGRADS VINNANDE
TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AV

LENNART BÅNG
FIL. LIC. AV SMÅLANDS NATION

Å KEMISKA LÄROSALEN
LÖRDAGEN DEN 16 APRIL KL. 10 F. M.

UPPSALA 1921
EDV. BERLINGS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG

Om kondensationer av ω-brompinakolin med aldehyder och några därvid erhållna produkter

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AV

VITTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION
FÖR FILOSOFIE DOKTORSGRADS VINNANDE

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AV

LENNART BÅNG
FIL. LIC. AV SMÅLANDS NATION

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Å KEMISKA LÄROSALEN
LÖRDAGEN DEN 16 APRIL KL. 10 F. M.

UPPSALA 1921
EDV. BERLINGS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523715_0040

FÖRORD.

Föreliggande arbete har utförts vid universitets kemiska institution.

Till mina lärare Professor D:r O. Widman, på vilkens förslag denna undersökning påbörjats, samt Professor D:r L. Ramberg uttalar jag min stora tacksamhet för de värdefulla råd, varmed de främjat mitt arbete, samt det stora intresse, de städse visat.

Till kemiska institutionens prefekt Professor D:r D. Strömholm står jag i tacksamhetsskuld för den stora beredvillighet, varmed han ställt till mitt förfogande det erforderliga dyrbara undersökningsmaterialet.

De i litteraturhänvisningarne använda förkortningarne äro de i »Chemisches Centralblatt» vedertagna.

Upsala i mars 1921

Lennart Bång.

Inledning.

Genom kondensation av benzaldehyd med monoklorättikester under inverkan av natriumetylat lyckades E. Erlenmeyer jun. (A. 271, 137) år 1892 framställa β-fenylglycidsyreetylester. Enligt Erlenmeyer skulle denna reaktion i huvudsak förlöpa på följande sätt. Först bildas en additionsprodukt mellan natriumalkoholatet och benzaldehyden. Denna additionsprodukt reagerar sedan med monoklorättikestern under bildning av natriumsaltet av β-fenyl-β-oxi-α-klormjölksyreetylester. Ur denna mellanprodukt avspjälkas sedan NaCl, varvid β-fenyl-α-β-oxi-propionsyreetylester eller s. k. fenylglycidsyreester erhålles.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + CH_2Cl \cdot COOC_2H_5 =$$

$$C_6H_5CH \cdot ONa \cdot CH \cdot Cl \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH;$$

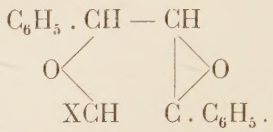
$$C_6H_5CH \cdot CH \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5CH \cdot CH \cdot COOC_2H_5 + NaCl.$$

(ONa Cl) (O)

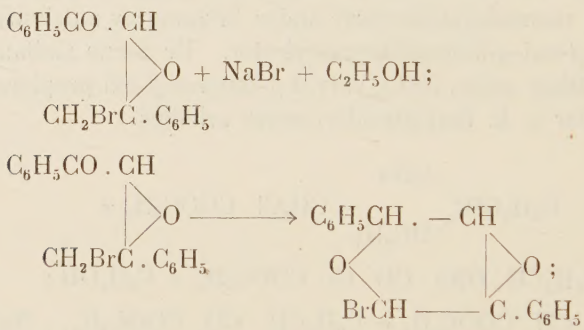
Efter i huvudsak samma metod framställde sedermera Georges Darzens (C. r. 139, 1214) ett större antal substituerade glycidsyror och glycidestrar. Likaså har L. Claisen (B. 38, 693) undersökt monoklorättikesters inverkan på ketoner vid närvaro av natriumamid och funnit, att reaktion även här ägt rum under bildning av oxidoföreningar. Claisen och Darzens tänka sig reaktionsförloppet vid dessa kondensationer i huvudsak på samma sätt som Erlenmeyer.

Vid undersökning av de s. k. α- och β-halogendifenacylerna, som erhållas vid behandling av ω-halogenacetofenon med natriumetylat i alkohollösning, fann Widman (A. 400, 86), att även dessa kroppar innehöllo en oxidoring samt voro att

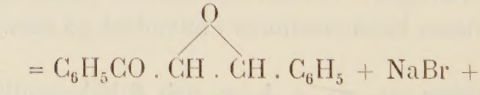
uppfatta såsom cis- och trans-2-halogen-3 . 4-oxido-3 . 5-difenyl tetrahydrofuraner.



Enligt Widman skulle bildningen av dessa föreningar ägt rum i analogi med den Erlenmeyer-Claisenska reaktionen vid framställning av glycidsyreestrar, i det att av tvenne deltagande molekyler ω-halogenacetofenon den enas ketogrupp reagerat med den andras halogensubstituerade alkylgrupp under uppkomst av en oxidoring. Denna primärt bildade produkt skulle sedan under förskjutning av en väteatom omlagrats till ett furanderivat.



För att ytterligare bekräfta sin teori studerade Widman ω-halogenketoners inverkan på aldehyder med natriumetylat som kondensationsmedel. Även här visade sig samma benägenhet till bildning av oxidoringar. Vid kondensation av ω-bromacetofenon med benzaldehyd erhölls nämligen benzoylfenyloxidoetan (A. 400, 104; B. 49, 477, 2778).

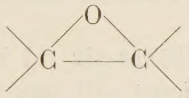


Härigenom var en bekväm metod upptäckt att syntetisera liknande oxidoföreningar. Denna reaktion har även närmare undersökts av Jörlander (B. 49, 2785; 50, 406, 1457) samt

Bodforss (B. 49, 2795; 51, 192). Sålunda har den förre studerat kondensationen av benzaldehyd med olika aromatiska ω-halogensubstituerade ketoner, under det att den senare utrett förmågan hos ω-bromacetofenon att under glycidbildning reagera med aldehyder och karbonylföreningar. De erhållna oxidoföreningarnes reaktionsförhållanden hava sedan närmare undersökts. De erbjuda också ett synnerligen stort intresse genom den reaktivitet, som är betingad dels av ketogruppen, dels av den lätt uppspjälkbara trelediga oxidoringen.

Vid dessa glycidkondensationer har man dock endast utgått från aromatiska ω-halogenketoner. Något försök med alifatiska halogenketoner är mig icke bekant. Det kunde därför vara av ett visst intresse att få utrönt, om även dessa reagera på samma sätt med aldehyder och karbonylföreningar, samt studera de så bildade produkternas egenskaper. På förslag av professor O. Widman har författaren därför undersökt ω-brompinakolins, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2Br$, reaktioner med aldehyder samt några av de härvid bildade oxidoföreningarne.

Med oxido- och glycidföreningar menas här och i det följande endast α-oxider, vilka innehålla en treledig ring,



I denna inledning har endast i korthet redogjorts för den »Widmanska reaktionen» och några i samband härmed stående kondensationsreaktioner. Beträffande övriga metoder för framställning av oxidoföreningar hänvisas till Bodforss monografi, »Die Aethylenoxyde, ihre Darstellung und Eigenschaften».

KAPITEL I.

Oxidoföreningar.

Vid kondensation av benzaldehyd med bromacetofenon erhöll WIDMAN som förut nämnts benzoylfenyloxidoetan. Med de flesta aromatiska aldehyder förlöper reaktionen på samma sätt under bildning av oxidoföreningar. Samtidigt försiggår emellertid en konkurrerande bireaktion, i det att bromacetofenon reagerar under självkondensation och bildning av halogendifenacyler. I en del fall kan den sistnämnda reaktionen bliva den dominerande. Så är fallet vid kondensation med alifatiska aldehyder och aromatiska aldehyder, där substituenten är av positiv karaktär (BODFORSS, Aromatiska oxidoföreningar, Ak. Avh. sid. 9).

ω-Brompinakolin förhåller sig vid kondensation med aldehyder i huvudsak på samma sätt som bromacetofenon. Även här visar sig samma benägenhet till bildning av trelediga oxidoringar. Sålunda erhålles vid kondensation med benzaldehyd en vid 71° smältande förening, $C_{13}H_{16}O_2$, pivalylfenyloxidoetan.

$$(CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, CH_2Br + NaOC_2H_5 =$$

$$= (CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, \overset{\diagup O \diagdown}{CH \quad . \quad CH} \,.\, C_6H_5 + C_2H_5OH + NaBr.$$

Denna reaktion tycks i vissa fall förlöpa nästan kvantitativt. Även här förefinnes dock en bireaktion ehuru av annat slag. Vid behandling av brompinakolin med natriumetylat bildas nämligen en eter.

$$(CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, CH_2OC_2H_5 \,.$$

Även denna reaktion tycks emellertid vara av rätt stor betydelse som konkurrensreaktion till glycidbildningen.

Följande aldehyder giva vid kondensation med ω-brompinakolin motsvarande oxidoföreningar:

	Benzaldehyd
orto-	Tolylaldehyd
meta-	»
para-	»
	Kanelaldehyd
	Kuminol
	Tereftalaldehyd
orto-	Klorbenzaldehyd
meta-	»
para-	»
orto-	Nitrobenzaldehyd
meta-	»
para-	»

I följande fall hava ej några oxidoföreningar kunnat isoleras, vilket ju dock ej hindrar, att reaktionen i ringa grad förlupit under glycidbildning:

Acetaldehyd
Isobutylaldehyd
Enantol
Citral
Salicylaldehyd
Anisaldehyd
Furfurol.

Som resultat härav framgår, att aromatiska aldehyder med undantag av oxialdehyder reagera under glycidbildning, under det att de alifatiska ävensom furfurol sakna förmåga att undergå den »Widmanska» reaktionen.

Ett ganska stort inflytande på reaktionens gång tycks substituentens plats utöva. Ortoaldehyderna reagera sålunda i allmänhet trögt och med dåligt utbyte, under det att hos meta- och särskilt paraföreningarne reaktionen förlöper med största lätthet.

Kondensationerna hava i allmänhet utförts så, att molekylära mängder brompinakolin och aldehyd i absolut alkoholisk lösning under omskakning och avkylning droppvis försatts med en lösning av en molekyl natriumetylat.

Kondensationsprodukten av brompinakolin med tereftalaldehyd erbjuder ett exempel på en dioxidoförening, i det att båda aldehydgrupperna reagerat.

Med ketoner och karbonylföreningar reagerar brompinakolin ej på detta sätt. Försök hava gjorts med aceton, acetofenon, benzofenon, benzil samt pivalylfenyloxidoetan, utan att någon glycidkondensation kunnat förmärkas.

Ej heller reagerar brompinakolin i motsats till bromacetofenon med kumariner.

Beträffande reaktionsmekanismen vid oxidoföreningarnes bildning kunna tvenne teorier komma i betraktande, dels den »Erlenmeyerska», för vilken förut redogjorts, dels den »Bodforss-ska» (B. 51, 194). Enligt den senare skulle alkoholatet verka direkt halogenväteavspjälkande på halogenketonen under bildning av en metylenförening, som sedan förenar sig med aldehyden.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2Br - HBr = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH{:}\,;$$

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH{:} + OCH \cdot C_6H_5 =$$

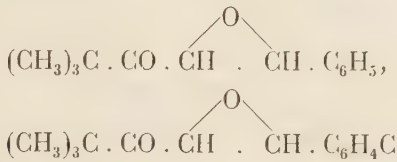
$$= (CH_3)_3C \cdot CO \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH} \cdot CH \cdot C_6H_5.$$

Någon möjlighet att taga ställning till dessa teorier har under detta arbete ej erbjudits.

Av de erhållna oxidoföreningarne hava huvudsakligen pivalylfenyloxidoetan samt pivalylparaklorfenyloxidoetan varit föremål för närmare undersökning.

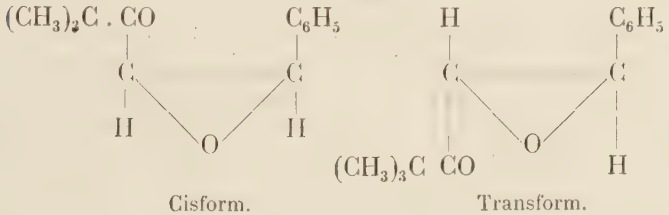
I likhet med övriga föreningar innehållande oxidoring visa dessa en utpräglad benägenhet till additionsreaktioner, varvid oxidoringen spränges. Med klorväte bildas sålunda under energisk reaktion klorhydriner, vilka genom inverkan av natriumetylat lätt låta överföra sig i motsvarande oxidoföreningar. Med anilin och andra aromatiska aminer erhållas likaledes additionsprodukter. På samma sätt låta sig även syreanhydrider, såsom ättiksyreanhydrid och propionsyreanhydrid, med lätthet adderas. Karakteristiskt för de flesta oxidoföreningar är deras förmåga att lätt omlagras i isomera former vanligen ketoner eller aldehyder. Vid behandling med alkoholiskt kali omlagras även pivalylfenyloxidoetan i analogi härmed till enolformen av mosvarande α-diketon. Med fenylhydrazin, hydroxylamin samt andra ketonreagens reagera föreningarne under bildning av

heterocykliska ringar, i det att både ketogruppen och oxidogruppen deltaga i reaktionen. Genom dessa reaktionsförhållanden samt genom själva bildningssättet bevisas föreningarnes konstitution. Föreningarne skulle således utgöra 1-pivalyl-2-fenyl-oxidoetan samt 1-pivalyl-2-paraklorfenyloxidoetan.



Föreningar av denna typ innehålla tvenne asymetriska kolatomer och böra således visa optisk isomeri. Man kan förutse förekomsten av sex olika modifikationer, två inaktiva racemformer, som vardera kunna spjälkas i sina optiska antipoder.

Vidare finnes möjlighet till cis-trans-isomeri, i det att oxidoringen verkar orienterande på substituenternas läge i rummet.



Cisform. Transform.

Av pivalylfenyloxidoetan hava tvenne isomerer iakttagits. Behandlas oxidoföreningen, smältpunkt 71°, med alkoholiskt kali under lindrig inverkan, erhålles en vid 79° smältande substans, som vid närmare undersökning visar sig hava samma konstitution som den föregående. Den giver sålunda med klorväte samma klorhydrin samt reagerar med ketonreagens under bildning av heterocykliska föreningar. Dessa båda isomerer motsvara med största sannolikhet de båda racemformerna, av vilka den ena är en cis-, den andra en trans-form. Några försök att uppdela dessa i sina optiska antipoder hava ej blivit gjorda.

Ett annat exempel på dylik isomeri visar pivalylparanitrofenyloxidoetan, vilken smälter vid 110°. Den överföres näm-

ligen vid behandling med alkoholiskt kali i en vid 137° smältande kropp med samma egenskaper.

Med övriga erhållna oxidoföreningar hava ej några försök gjorts att framställa dylika isomerer.

Även Bodforss (Aromatiska oxidoföreningar, sid. 11) har av benzoylortonitrofenyloxidoetan erhållit tvenne isomera modifikationer.

Experimentellt.

1-Pivalyl-2-fenyl-oxidoetan.

$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$.

30 gr. (1/6 mol.) ω-brompinakolin, framställd enligt Wahlberg (B. 44, 2066) samt 18 gr. benzaldehyd (1/6 mol.) löstes i 40 ccm. absolut alkohol. Till denna lösning, som starkt avkyldes med köldblandning, sattes droppvis och under livlig omröring med en »Witt's omrörare» en av 3.7 gr. (1/6 mol) natrium beredd absolut alkoholisk etylatlösning. Redan i början av kondensationen begynte en fällning uppstå, som ökades alltmer under reaktionens fortskridande. Tillsatsen av natriumetylat ägde rum under loppet av två timmar. Härefter fick reaktionsblandningen stå ett par timmar. Den erhållna fällningen avfiltrerades, behandlades med vatten samt omkristalliserades ur alkohol. Härvid erhölls föreningen i form av välutbildade, färglösa stavar, som smälta vid 71°. Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel, såsom alkohol, eter, isättika, benzol, kloroform och aceton. Den är olöslig i vatten samt har en svag pepparmyntartad lukt. Vid oxidation med kromsyra i isättiklösning erhållas smetiga produkter. Föreningen reagerar ej med ortofenylendiamin. Den färgas icke av järnklorid i alkohol- eller acetonlösning samt giver icke reaktion på dubbelbindning. Föreningen reduceras ej av natrium i metylalkoholisk lösning. Utbyte c:a 75 %.

Analys (Dennstedt):

0,1878 gr. substans gav 0,5254 gr. CO_2 samt 0,1319 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{16}O_2$	Funnet
C	76,43 %	76,32 %
H	7,89 %	7,86 %

Molekylarviktsbestämning.

0,1409 gr. substans förorsakade löst i 30,00 gr. etylenbromid en fryspunktsnedsättning av 0,258°.

	Ber. f. $C_{13}H_{16}O_2$	Funnet
M	204.	215.

Isomer form.

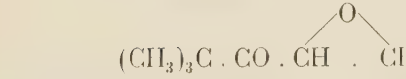
Tre gram av den föregående föreningen löstes i några kubikcentimeter kokande alkohol, varefter 1 gr. kaliumhydrat, löst i minsta mängd vatten, tillsattes. Kokningen fortsattes ½ minut, varvid vätskan antager en rödaktig färg. Härefter tillsattes vatten samt utspädd saltsyra till svagt sur reaktion. Den röda färgen försvann härvid, och en ljusgul olja utföll, som inom kort stelnade. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls substansen i form av färglösa, korta prismer, som smälta vid 79°. Den är något mer svårlöslig i organiska lösningsmedel än den ursprungliga oxidoföreningen. Föreningen ger vid behandling med klorväte och bromväte halogenhydriner, identiska med av den isomera formen erhållna. Med fenylhydrazin erhålles samma pyrozol, som den ursprungliga oxidoföreningen giver. Föreningen reagerar ej med ortofenylendiamin i alkohollösning. Den giver ej färgning med järnklorid i alkohol- eller acetonlösning, upptager ej momentant brom eller avfärgar kaliumpermanganat i acetonlösning.

Analys:

0,1889 gr. substans gav 0,5305 gr. CO_2 samt 0,1365 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{16}O_2$	Funnet
C	76,13 %	76,62 %
H	7,89 %	8,09 %

1-Pivalyl-2-ortotolyl-oxidoetan.



$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot CHC_6H_4(CH_3)$.

Tre gram brompinakolin samt 2.3 gr. ortotolylaldehyd kondenserades på vanligt sätt med tillhjälp av 0.35 gr. natrium löst i absolut alkohol. Föreningen erhålles i färglösa, välutbil-

dade prismer, som smälta vid 57°. Mycket lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel. Utbyte ringa. I vatten övergår den i en olja.

Analys:

6,535 mg. substans gav 18,500 mg. CO_2 samt 4,999 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{14}H_{18}O_2$	Funnet
C	77,02 %	77,23 %
H	8,31 %	8,56 %

1-Pivalyl-2-metatolyl-oxidoctan.

Tre gram ω-brompinakolin samt 2,3 gr. metatolylaldehyd kondenseras med en av 0,35 gr. natrium beredd natriumalkoholatlösning. Vid stark avkylning av reaktionsblandningen utkristalliserade en substans, som efter omkristallisation ur alkohol erhölls i väl utbildade romboedrar, som smälta vid 49—50°. Föreningen är lättlöslig i alkohol, eter, benzol och isättika.

Analys:

7,023 mg. substans gav 5,247 mg. H_2O samt 19,805 mg. CO_2.

	Ber. f. $C_{14}H_{18}O_2$	Funnet
C	77,02 %	76,91 %
H	8,31 %	8,36 %

1-Pivalyl-2-paratolyl-oxidoctan.

Tre gram brompinakolin samt 2,3 gr. paratolylaldehyd kondenseras på vanligt sätt med tillhjälp av 0,35 gr. natrium löst i absolut alkohol. Sedan allt alkoholatet tillsatts, utkristalliserade vid stark avkylning av reaktionsblandningen en substans, som avfiltrerades, tvättades med vatten och omkristalliserades ur alkohol. Härvid erhölls en utmärkt väl kristalliserande förening, som är utbildad i avlånga prismer, som smälta vid 81°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

5,883 mg. substans gav 4,696 mg. H_2O samt 16,680 mg. CO_2.

	Ber. f. $C_{14}H_{18}O_2$	Funnet
C	77,02 %	77,33 %
H	8,31 %	8,93 %

1-Pivalyl-2-cinnamenyl-oxidoetan.

$(CH_3)_3C . CO . CH . CHCH{:}CH . C_6H_5$.

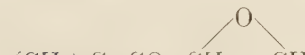
2,2 gr. kanelaldehyd samt 3 gr. brompinakolin kondenserades på förut beskrivet sätt med en av 0,35 gr. natrium beredd alkoholatlösning. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls härvid en vid 91° smältande substans, som kristalliserar i fina, färglösa nålar. Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel, såsom alkohol, benzol, isättika och aceton. Den adderar momentant brom samt avfärgar kaliumpermanganat i acetonlösning. Föreningen är obeständig vid längre tids förvaring.

Analys enl. Pregl:

6,268 mg. substans gav 17,895 mg. CO_2 samt 4,655 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{15}H_{18}O_2$	Funnet
C	78,22 %	77,90 %
H	7,88 %	8,31 %

1-Pivalyl-2-paraisopropyl-oxidoetan.



$(CH_3)_3C . CO . CH . CH . C_6H_4 . CH . (CH_3)_2$.

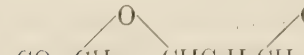
Föreningen erhölls genom kondensation av molekylära mängder ω-brompinakolin och kuminol med natriumalkoholat. Först genom stark avkylning av reaktionsblandningen bringades den till kristallisation. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls den i form av små, färglösa prismer, som smälta vid 66°. Föreningen är mycket lättlöslig i organiska lösningsmedel. Utbyte ringa.

Analys:

6,188 mg. substans gav 17,631 mg. CO_2 samt 4,916 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{16}H_{22}O_2$	Funnet
C	78,00 %	77,73 %
H	9,00 %	8,89 %

Fenylen-1-4-di[pivalyloxidoetan].



$(CH_3)_3C . CO . CH . CHC_6H_4CH . CH . CO . C . (CH_3)_3$.

4 gr. brompinakolin ($^1/_{45}$ mol.) samt 1,5 gr. tereftalaldehyd ($^1/_{90}$ mol.) löstes i absolut alkohol. 0,51 gr. natrium ($^1/_{45}$ mol.) löst

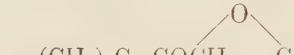
i absolut alkohol tillsattes. Under tillsatsen gulfärgades lösningen tämligen starkt. Mot slutet av reaktionen avskildes en substans, som omkristalliserades ur alkohol, då den erhölls i färglösa romboedriska prismer, som smälta vid 208°. Föreningen är svårlöslig i alkohol, benzol och isättika.

Analys:

5,425 gr. substans gav 14,538 mg. CO_2 samt 4,051 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{20}H_{26}O_4$	Funnet
C	72,76 %	73,07 %
H	7,94 %	8,35 %

1-Pivalyl-2-ortoklorfenyl-oxidoetan.



$(CH_3)_3C . COCH . CH . C_6H_4Cl$.

5,8 gr. brompinakolin kondenserades på vanligt sätt med 5 gr. ortoklorbenzaldehyd under inverkan av natriumalkoholat. Reaktionsblandningen indunstades på vattenbad samt kyldes starkt med köldblandning, utan att någon kristallisation astadkoms. Vid tillsats av vatten utföll en olja, som upptogs med eter. Eterlösningen torkades med klorkalcium. Efter avdestillation av etern fraktionerades i vakuum. Härvid erhölls en vid 182—184° vid 20 mm:s tryck kokande vätska. Denna är svagt gul samt mycket tjockflytande.

Analys (Dennstedt):

0,1292 gr. substans gav 0,3105 gr. CO_2, 0,0704 gr. H_2O samt 0,0189 gr. Cl.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_2Cl$	Funnet
C	65,40 %	65,54 %
H	6,33 %	6,09 %
Cl	14,86 %	14,63 %

1-Pivalyl-2-metaklorfenyl-oxidoetan.

Tre gram brompinakolin kondenserades med 2,4 gr. m.-klorbenzaldehyd under inverkan av 0,38 gr. natrium löst i absolut alkohol. Reaktionsblandningen fick stå ett par dagar vid vanlig temperatur. Härefter kyldes starkt med köldblandning, då en kristallmassa avskildes. Efter omkristallisation ur alko-

hol erhölls färglösa, nålformiga kristaller, som smälta vid 50°. Föreningen är lättlöslig i eter, alkohol, benzol och isättika.

Analys:

0,2046 gr. substans gav 0,4942 gr. CO_2, 0,1158 gr. H_2O samt 0,0298 gr. Cl.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_2Cl$	Funnet
C	65,40 %	65,89 %
H	6,33 %	6,33 %
Cl	14,86 %	14,57 %

1-Pivalyl-2-paraklorfenyl-oxidoetan.

4,4 gr. brompinakolin samt 3,5 gr. paraklorbenzaldehyd löstes i minsta mängd alkohol. En av 0,55 gr. natrium beredd alkoholatlösning tillsattes droppvis under stark avkylning. En fällning uppstod, som efter behandling med vatten och omkristallisation ur alkohol erhölls i väl utbildade, färglösa prismer, som smälta vid 99—100°. Föreningen är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,1790 gr. substans gav 0,4301 gr. CO_2, 0,1210 gr. H_2O samt 0,0271 gr. Cl.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_2Cl$	Funnet
C	65,40 %	65,55 %
H	6,33 %	7,56 %
Cl	14,86 %	15,14 %

1-Pivalyl-2-ortonitrofenyl-oxidoetan.

Tre gram brompinakolin kondenserades med 2,5 gr. ortonitrobenzaldehyd på vanligt sätt under inverkan av 0,38 gr. natrium löst i absolut alkohol. En förening erhölls, som omkristalliserades ur alkohol. Den är utbildad i färglösa prismer, som smälta vid 89—90°. Lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

1. 0,1892 gr. substans gav 0,4353 gr. CO_2 samt 0,1067 gr. H_2O.

2. 0,1537 gr. substans gav 7,58 ccm. kvävgas av 16° och 755 mm.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_4N$	Funnet
C	62,63 %	62,79 %
H	6,07 %	6,31 %
N	5,62 %	5,79 %

1-Pivalyl-2-metanitrofenyl-oxidoetan.

Molekylära mängder brompinakolin och metanitrobenzaldehyd kondenserades med natriumalkoholat på vanligt sätt. En i vackra, färglösa nålar kristalliserande förening erhölls, som smälte vid 66—67°. Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedlen.

Analys:

6,495 mg. substans gav 15,014 mg. CO_2 samt 3,604 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_4N$	Funnet
C	62,63 %	63,06 %
H	6,07 %	6,21 %

1-Pivalyl-2-paranitrofenyl-oxidoetan.

Föreningen framställdes på vanligt sätt ur ω-brompinakolin, paranitrobenzaldehyd och natriumalkoholat. Färglösa, rektangulära tavlor, som smälta vid 110°. Lättlöslig i varm alkohol, isättika och benzol.

Analys:

0,1851 gr. substans gav 0,4273 gr. CO_2 samt 0,1032 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{14}O_4C$	Funnet
C	62,63 %	62,98 %
H	6,07 %	6,24 %

Isomer form.

Två gram av föregående förening löstes i alkohol, varefter lösningen upphettades till kokning. Härefter tillsattes 0,4 gr. kaliumhydrat, löst i minsta mängd vatten. Kokningen fortsattes $^3/_4$ minut. Vätskan rödfärgades härvid starkt. Vid avsvalning utkristalliserade en substans, som efter omkristallisation ur alkohol erhölls som svagt gula nålar. Smältpunkt 137°.

Föreningen är tämligen svårlöslig i alkohol. Lättlöslig i benzol och isättika.

Analys:

6,974 mg. substans gav 16,064 mg. CO_2 samt 4,076 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}O_4N$.	Funnet
C	62,63 %	62,84 %
H	6,07 %	6,54 %

Pivalylmetyl-etyleter.

$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_3$.

10 gr. ω-brompinakolin försattes droppvis och under stark avkylning med en av 1,3 gr. natrium beredd alkoholatlösning. En fällning av NaBr uppstod så småningom. Reaktionsblandningen uthälldes i en mättad klorkalciumlösning, då en olja utföll, som avskildes i en separertratt, torkades med klorkalcium och fraktionerades. En vid 155—158° kokande fraktion uppsamlades. Svagt gul, starkt pepparmyntluktande vätska. På grund av brist på material har den ej kunnat karakteriseras närmare.

Analys:

0,1834 gr. substans gav 0.4440 gr. CO_2 samt 0,1769 gr H_2O.

	Ber. f. $C_8H_{16}O_2$	Funnet
C	66,65 %	66,05 %
H	11,19 %	10,86 %

KAPITEL II.

Oxidoföreningarnes reaktionsförhållanden.

Behandling med halogenväten.

Klorväte.

En generell reaktion för alla oxidoföreningar är, att de förena sig med klorväte under bildning av klorhydriner. Med benzoylfenyloxidoetan (Widman B. 49, 479) reagerar sålunda klorväte under addition och sprängning av oxidoringen med lätthet till motsvarande klorhydrin. Analoga av Jörlander (B. 49, 2783) och Bodforss (B. 49, 2808) framställda oxidoföreningar förhålla sig till klorväte på samma sätt.

Genom att behandla pivalylfenyloxidoetan i eterlösning med klorväte bildas under energisk reaktion en vid 115° smältande förening, $C_{13}H_{17}O_2Cl$. Denna reaktion kan, allteftersom kloratomen lagrar sig till den av oxidoringens kolatomer, som ligger närmast karbonylgruppen eller tvärtom, giva upphov till tvenne strukturisomera former.

I. $(CH_3)_3C . CO . CH . Cl . CH . (OH) . C_6H_5$.

II. $(CH_3)_3C . CO . CH . (OH) . CH . Cl . C_6H_5$.

Det har också lyckats Jörlander (loc. cit.) att av anisoylfenyloxidoetan genom variation av försöksbetingelserna erhålla tvenne klorhydriner med olika plats av kloratomen. Däremot hava Widman (loc. cit.) och Bodforss (loc. cit.) blott iakttagit en klorhydrin.

Även pivalylfenyloxidoetan giver trots flerfaldiga variationer av försöksbetingelserna blott en kolhydrin. På samma sätt förhåller sig även pivalylparaklorfenyloxidoetan.

Försök att genom oxidation av den med pivalylfenyloxidoetan och klorväte erhållna föreningen bestämma kloratomens plats ledde ej till något positivt resultat. Härvid erhölls endast sme-

tiga produkter, som ej reagerade med O-fenylendiamin. Föreningens konstitution framgår emellertid genom dess förhållande till hydrazin och semicarbazid. Vid behandling med hydrazin erhålles nämligen under avspjälkning av klorväte en oxipyrazolin.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot Cl \cdot C_6H_5 + H_2N \cdot NH_2 =$$

$$(CH_3)_3C \cdot C(=N)\text{—}CH \cdot OH \cdot CH \cdot C_6H_5 + HCl + H_2O.$$

$$\text{—}NH$$

Även med semicarbazid erhålles på analogt sätt en pyrazolinförening. Dessa reaktioner förklaras lättast i enlighet med ovanstående reaktionsschema under antagande för klorhydrinen av formeln:

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot Cl \cdot C_6H_5.$$

Även Bodforss (B. 49, 2808) erhöll vid behandling av benzoylmetanitrofenyloxidoetan med klorväte en analog klorhydrin.

$$C_6H_5CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot Cl \cdot C_6H_4NO_2.$$

Vid inverkan av natriumetylat på pivalylklorhydrinen återbildas oxidoföreningen, dock den vid 79° smältande formen. Klorhydrinen innehåller tvenne asymetriska kolatomer och borde sålunda kunna förekomma i optiskt isomera former. Några uppdelningsförsök hava dock ej gjorts. Något acetylderivat av föreningarne har ej kunnat isoleras.

Bromväte.

Bromväte förhåller sig i allmänhet till oxidoföreningar på samma sätt som klorväte. Dimetylglycidsyreester giver sålunda med bromväte α-oxy-β-brom-isovaleriansyreester (Darzens C. r. 150, 1243).

$$(CH_3)_2C(\text{—}O\text{—})CH \cdot CO \cdot OC_2H_5 + HBr =$$

$$= (CH_3)_2CBr \cdot CH \cdot OH \cdot COOC_2H_5.$$

Vid behandling av pivalylfenyloxidoetan med en mättad lösning av bromväte i isättika erhölls en med klorhydrinen analog bromhydrin.

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,\overset{\diagup O \diagdown}{CH\ .\ CH}\,.\,C_6H_5 + HBr =$$
$$= (CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,CH\,.\,OHCHBr\,.\,C_6H_5\,.$$

Föreningens konstitution har bestämts på samma sätt som klorhydrinens genom behandling med hydrazin, då samma pyrazolinförening erhålles.

Samma bromhydrin har även bildats genom inverkan av fri brom på en eterlösning av oxidoföreningen. Härvid har antagligen genom substitution bromväte uppstått, som sedan reagerat. Bromhydrinen är betydligt obeständigare än klorhydrinen. Den sönderdelas redan vid smältning antagligen under avgivande av bromväte.

Jodväte.

Jodväte kan vid inverkan på oxidoföreningar antingen i likhet med klorväte och bromväte reagera under addition och bildning av jodhydriner eller ock verka reducerande på glycidsyret. Så funno Tiffeneau och Fourneau (C. r. 146, 697) att styroloxid adderar jodväte enligt reaktionsschemat:

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH\ .\ CH_2} + HJ = C_6H_5CHJ\,.\,CH_2OH\,.$$

På samma sätt förhåller sig epiklorhydrin (Reboul A. spl. I, 226).

Däremot reduceras dimetylglycidsyreester enligt Darzens (C. r. 150, 1243) till dimetylakrylsyreester. Även på aromatiska ketoxidoföreningar verkar jodvätet reducerande. Bodforss (B. 49, 2801) erhöll sålunda vid behandling av benzoylmetanitrofenyloxidoetan med jodväte uteslutande metanitrobenzalacetofenon:

$$C_6H_5CO\,.\,\overset{\diagup O \diagdown}{CH\ .\ CH}\,.\,C_6H_4NO_2 + 2HJ =$$
$$C_6H_5CO\,.\,CH = CH\,.\,C_6H_4NO_2 + J_2 + H_2O\,.$$

Reaktionen utfördes på så sätt, att glyciden behandlades med en lösning av jodkalium i isättika. I denna form ansågs den lämplig som kvalitativt prov på oxidoföreningar av detta slag.

Egendomligt nog förhåller sig pivalylfenyloxidoetan på annat sätt till jodväte än analoga aromatiska ketoxidoföreningar. Här reagerar nämligen jodvätet under addition. Vid behandling av oxidoföreningen med jodväte löst i alkohol bildas nämligen motsvarande jodhydrin. Denna reaktion tycks förlöpa mycket glatt och med större lätthet än med klorväte och bromväte. Även med en lösning av jodkalium i isättika reagerar oxidoföreningen på samma sätt.

Föreningens konstitution motsvaras av någon av följande formler:

I. $(CH_3)_3C \cdot CO\,CH \cdot OH \cdot CHJ \cdot C_6H_5$;

II. $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHJ \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5$.

Vilkendera som är den riktiga har ej kunnat bestämmas. Föreningen är nämligen ytterligt obeständig vid olika kemisk påverkan, i det att sönderdelning sker under bildning av en svartbrun smet, som ej låter sig vidare undersökas. Antagligen har jodväte avspjälkats härvid. Med järnklorid i alkohollösning ger sönderdelningsprodukten en intensiv färgning, varför det är antagligt, att enolformen av en α-diketon bildats.

Vid inverkan av natriumetylat på jodhydrinen återbildas oxidoföreningen.

Pivalylparaklorfenyloxidoetan giver även vid behandling med jodväte motsvarande jodhydrin.

Cyanväte.

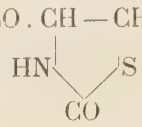
Vattenfritt cyanväte bildar med styroloxid en motsvarande cyanhydrin (Fourneau, Tiffeneau C. r. 146, 697). Likaledes reagerar epiklorhydrin med cyanväte under addition och sprängning av oxidoringen (Hörman B. 12, 23).

Däremot tycks ingen reaktion äga rum mellan pivalylfenyloxidoetan och cyanväte. Vid behandling av oxidoföreningen med cyanväte under olika försöksbetingelser erhölls utgångsmaterialet oförändrat tillbaka.

Rodanväte.

Rodanvätesyra ger enligt Bodforss (B. 51, 209) i likhet med halogenvätesyrorna med benzoylmetanitrofenyloxidoetan en additionsprodukt $C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Vid närmare undersökning

av denna substans visade det sig, att rodanvätet troligen reagerat med glyciden under ringslutning och bildning av 4-benzoyl-5-[3-nitrofenyl]-2-oxo-tiazolidin:



Vid inverkan av rodanväte på pivalylfenyloxidoetan erhållas tvenne substanser med samma sammansättning $C_{14}H_{17}O_2SN$. Den ena är färglös och smälter vid 123°, under det att den andra är gul och har smältpunkten 167°. Tyvärr hava båda föreningarne erhållits i så ringa mängd, att ingen konstitutionsbestämning kunnat ske. Den vid 167° smältande föreningen bildas först vid långvarigare inverkan av rodanväte på oxidoföreningen och utgör troligen en omlagringsprodukt av den förra. Med hänsyn till svavelhaltiga föreningars kända benägenhet till ringslutning samt i analogi med benzoylmetanitrofenyloxidoetans förhållande till rodanväte får man väl antaga, att reaktionen förlöpt under primär bildning av en rodanhydrin, som sedan omlagrats till en tiazolidin. Den vid 123° smältande föreningen utgör troligen rodanhydrinen.

Den vid 167° 4-pivalyl-5-fenyl-2-oxo-tiazolidin.

Experimentellt.

1-Pivalyl-1-oxi-2-klor-2-fenyl-etan.

Fem gr. pivalylfenyloxidoetan löstes i minsta mängd absolut eter, varefter torr klorvätegas under stark avkylning med köld-

blandning inleddes till full mättning. Lösningen gulfärgades härvid svagt. En kristallmassa avskildes, som tvättades på filtrum ett par gånger med eter. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls små, färglösa, kubiska kristaller, som smälta vid 115°. Vid detta framställningssätt är utbytet någorlunda gott, c:a 60 %. Låter man däremot reaktionen försiggå i alkohollösning utan kylning, bildas samtidigt till övervägande delen en gulaktig olja, antagligen en omlagringsprodukt av oxidoföreningen. Vid försök att ersätta klor med jod eller cyan genom kokning med jod- eller cyankalium i alkohollösning erhölls endast smetiga produkter. Vid inverkan av semicarbazid eller hydrazin erhålles pyrazolinföreningar. Vid behandling med ättiksyreanhydrid eller acetylklorid erhålles smetiga produkter.

Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel, såsom alkohol, eter, benzol och isättika.

Analys (Dennstedt):

0,2131 gr. substans gav 0,5051 gr. CO_2, 0,1347 gr. H_2O samt 0,0311 gr. Cl.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2Cl$	Funnet
C	64,85 %	64,66 %
H	7,12 %	7,07 %
Cl	14,73 %	14,59 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-klor-2-paraklor-fenyl-etan.

$(CH_3)_3C . CO . CH . OH . CH . Cl . C_6H_4Cl$. (p.).

Föreningen framställdes enligt samma metod som föregående. Den erhölls i fina, färglösa nålar, som smälta vid 105°. Föreningen är ytterst lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

3,645 mg. substans gav 7,598 mg. CO_2 samt 0,2110 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{16}O_2Cl_2$	Funnet
C	56,74 %	56,87 %
H	5,86 %	6,47 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-brom-2-fenyl-etan.

$(CH_3)_3C . CO . CH . OH . CH . Br . C_6H_5$.

2 gr. pivalylfenyloxidoetan övergöts med beräknad mängd med bromväte mättad isättika. Oxidoföreningen löstes under

värmeutveckling. En gulaktig, simmig vätska bildades, varur efter en tid en kristallmassa avskildes, som omkristalliserades ur alkohol. Härvid erhöllos färglösa prismer, som under livlig sönderdelning smälta vid 96—97°. Föreningen är ytterst lättlöslig i organiska lösningsmedel, såsom alkohol, eter, isättika och benzol. Vid längre tids förvaring sönderdelas den under bildning av en gulaktig smet.

Analys:

I. 8,189 mg. substans gav 16,312 mg. CO_2 samt 4,450 mg. H_2O;
II. 0,1619 gr. substans gav 0,1064 gr. AgBr (Carius).

	Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2Br$	Funnet
C	54,73 %	54,35 %
H	6,01 %	6,08 %
Br	28,03 %	27,97 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-jod-2-fenyl-etan eller 1-Pivalyl-1-jod-2-oxi-2-fenyl-etan.

$(CH_3)_3C . CO . CH . OH . CH . J . C_6H_5$ eller
$(CH_3)_3C . CO . CH . J . CH . OH . C_6H_5$.

I. 3 gr. oxidoförening löstes i tillräcklig mängd med jodväte mättad alkohol. Efter indunstning av lösningsmedlet utkristalliserade en substans, som efter omkristallisation ur alkohol analyserades.

II. 3 gr. oxidoförening löstes i isättika, varefter pulveriserad jodkalium tillsattes i överskott. Härefter upphettades till kokning, som fortsattes två minuter. Vätskan antog härvid en alltmer mörk, slutligen svartaktig färg. Vatten tillsattes, då en svart olja utföll, som behandlades med svavelsyrlighetsvatten, då avfärgning inträdde. Den erhållna smeten utrördes med litet alkohol, då efter hand en kristallmassa avskildes, som omkristalliserades ur alkohol.

Den första framställningsmetoden är betydligt överlägsen den senare.

Föreningen erhålles i form av korta, färglösa stavar, som smälta vid 121°. Den är lättlöslig i varm alkohol, benzol och isättika. Vid upphettning till smältpunkten äger en mycket livlig sönderdelning rum under stark mörkfärgning av frigjord jod.

Analys:

I. 6,035 mg. substans gav 2,915 mg. H_2O samt 10,434 mg. CO_2.

II. (Carius). 0,1806 gr. substans gav 0,1281 gr. AgJ.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2J$.	Funnet
C	46,99 %	47,15 %
H	5,16 %	5,40 %
J	38,21 %	38,34 %

Acetylderivat.

Den föregående föreningen löstes i ättiksyreanhydrid samt upphettades på vattenbad under en timme. Härefter uthälldes i vatten, då en olja utföll, som efter en längre tids förvaring stelnade till en kristallmassa. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa, stavformiga kristaller, som smälta vid 59° under sönderdelning. Föreningen är ytterst lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

4,193 mg. substans gav 7,428 mg. CO_2 samt 2,021 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{15}H_{19}O_3J$	Funnet
C	48,13 %	48,33 %
H	5,12 %	5,39 %

1-Pivalyl-1 eller 2-oxi-1 eller 2-jod-2-paraklorfenyletan.

$(CH_3)_3C . CO . CH . OH . CH . J . C_6H_4Cl$ eller
$(CH_3)_3C . CO . CH . J . CH . OH . C_6H_4Cl$.

Föreningen framställdes genom att låta med jodväte mättad alkohol inverka på pivalylparaklorfenyloxidoetan. Härvid erhölls den efter omkristallisation ur alkohol i färglösa fjäll, som smälta vid 134° under livlig sönderdelning. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

5,368 mg. substans gav 8,388 mg. CO_2 samt 2,295 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{16}O_2ClJ$.	Funnet
C	42,57 %	42,63 %
H	4,40 %	4,78 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-rodan-2-fenyl-etan. (?)

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,CH\,.\,OH\,.\,\underset{\displaystyle SCN}{\underset{|}{CH}}\,.\,C_6H_5$$

Två gram pivalylfenyloxidoetan övergöts med en alkoholisk rodanvätelösning, beredd av klorväte och blyrodanid samt innehållande rodanväte i överskott. Lösningen fick stå några timmar att kristallisera, då en kristallmassa avskildes. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls en i färglösa, korta stavar kristalliserande förening, som smälter vid 123°. Föreningen erhålles i mycket ringa utbyte, enär den är förorenad av en rödaktig, smetig olja, som ytterst svårt kan avlägsnas. Föreningen är mycket lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

I. 5,395 gr. substans gav 12,820 mg. CO_2 samt 3,302 mg. H_2O.

II. 5,516 mg. substans gav 0,250 ccm. kvävgas av 19° och 780 mm.

	Ber. f. $C_{14}H_{17}O_2SN$	Funnet
C	63,84 %	64,83 %
H	6,51 %	6,84 %
N	5,32 %	5,43 %

4-Pivalyl-5-fenyl-2-oxo-tiazolidin. (?)

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,\underset{\displaystyle HN}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{CH}}\,.\,C_6H_5$$

$$\underset{\displaystyle CO}{\underset{\diagdown\;\diagup}{}}\,.$$

Den vid föregående försöket erhållna röda oljan fick stå en längre tid, då en viskös kristallinisk massa bildades. Genom behandling med kloroform blev en ringa kristallmängd isolerad. Efter omkristallisation ur isättika erhölls svagt gula tavlor, som smälta vid 167°. Föreningen är lättlöslig i isättika och benzol, svårlöslig i alkohol. Föreningen ger kvalitativt prov på svavel.

Analys:

I. 3,935 mg. substans gav 9,308 mg. CO_2 samt 2,440 mg. H_2O.

II. 4,525 mg. substans gav 0,227 ccm. kvävgas av 20^0 och 774 mm.

	Ber. f. $C_{14}H_{17}O_2SN$	Funnet
C	63,84 %	64,53 %
H	6,51 %	6,94 %
N	5,32 %	5,95 %

Behandling med ketonreagens.

Hydroxylamin.

Karakteristiskt för ketoxidoföreningar är deras förmåga att reagera med hydroxylamin under sprängning av oxidoringen och bildning av cykliska föreningar. Så fann JÖRLANDER (B. 49, 2784) vid behandling av anisoylfenyloxidoetan med hydroxylamin, att utom en oxim även dihydroisoxazoler bildats. Även WIDMAN (B. 49, 2780) och BODFORSS (Aromatiska Axidoföreningar sid. 63) erhöllo vid inverkan av hydroxylamin på benzoylfenyloxidoetan och benzoylmetanitrofenyloxidoetan cykliska föreningar. I vissa fall bildades även oximer.

Pivalylfenyloxidoetan reagerar mycket trögt med hydroxylamin. Med saltsurt hydroxylamin och hydroxylaminacetat har trots olika försöksbetingelser ej någon reaktion kunnat förmärkas. Endast genom användande av fri hydroxylamin i stort överskott samt alkalisk lösning har en omsättning kommit till stånd. Pivalylfenyloxidoetan förekommer som förut nämnts i tvenne isomera former, en med smältpunkten 71° och en som smälter vid 79°.

Den förra giver vid inverkan av hydroxylamin på förut nämnt sätt endast en, vid 51° smältande förening $C_{13}H_{15}ON$. Av sammansättningen samt av analoga fall framgår, att här en isoxazol bildats, nämligen 3-fenyl-5-tertiärbutyl-isoxazol.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_3C\,.\,C\,.\,CH : C\,.\,C_6H_5\\ \qquad\quad\ \ \| \qquad\qquad\ \ |\\ \qquad\quad\ \ N \text{———} O.\end{array}$$

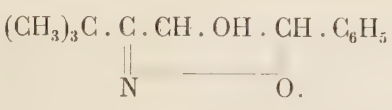
Några oximer ha ej kunnat erhållas.

Även pivalylparaklorfenyloxidoetan giver med hydroxylamin endast motsvarande isoxazol.

Den vid 79° smältande isomeren av pivalylfenyloxidoetan förhåller sig något olika. Här bildas nämligen en förening $C_{13}H_{17}O_2N$. Även i detta fall torde en ringslutning hava ägt rum. Föreningen var nämligen fullkomligt olöslig i alkalier

samt avspjälkade ej hydroxylamin vid inverkan av syror utan erhölls oförändrad tillbaka. Någon oxim kan således ej föreligga, utan en dihydroisoxazol måste hava bildats. Enär föreningen ej framställts på något annat sätt, t. ex. av klorhydrinen, har hydroxylgruppens plats ej kunnat bestämmas. Den enklaste förklaringen på reaktionen erhåller man emellertid genom att antaga följande konstitution för föreningen:

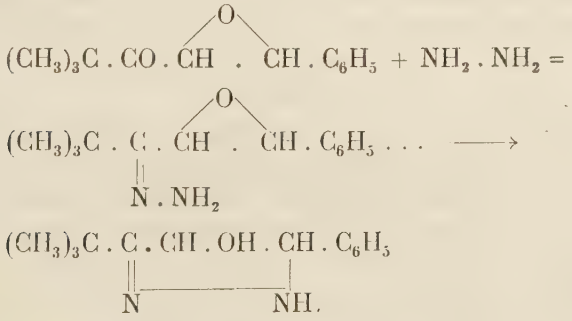
3-fenyl-5-tertiärbutyl-4-oxi-4-5-dihydro-isoxazol.



Hydrazin.

Enligt Jörlander (B. 49, 2786) ger anisoylfenyloxidoetan vid behandling med hydrazinhydrat 5-fenyl-3-anisyl-4-oxi-pyrazolin. Även benzoylfenyloxidoetan (Widman B. 49, 481, 2782) och benzoylmetanitrofenyloxidoetan (Bodforss B. 49, 2806) reagera med hydrazin under ringslutning.

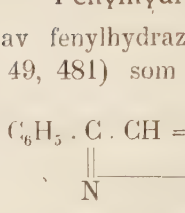
Pivalylfenyloxidoetan reagerar först vid ganska kraftig inverkan med hydrazin. Härvid erhålles en vid 135° smältande substans med sammansättningen $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Denna förening giver vid behandling med salpetersyrlighet ett nitrosoderivat, med ättiksyreanhydrid ett diacetylderivat. Samma förening har även erhållits av klorhydrinen. Reaktionen måste således hava ägt rum under ringslutning och bildning av 3-tertiärbutyl-5-fenyl-4-oxi-pyrazolin. Först har antagligen en hydrazon bildats, vars hydrazinrest reagerat med oxidoringen:



Pivavalylparaklorfenyloxidoetan förhåller sig till hydrazinhydrat på samma sätt.

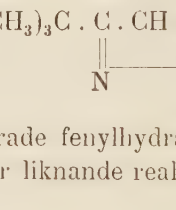
Fenylhydrazin.

Vid inverkan av fenylhydrazin på benzoylfenyloxidoetan erhöll Widman (B. 49, 481) som enda produkt 2-3-5-trifenyl-pyrazol.



Någon fenylhydrazon med intakt oxidogrupp kunde ej framställas. Likaså giva anisoylfenyloxidoetan (Jörlander B. 49, 2792) och benzoylmetanitrofenyloxidoetan (Bodforss B. 49, 2807) under liknande förhållanden analoga pyrazoler.

Vid behandling av pivalylfenyloxidoetan med fenylhydrazin erhålles under olika reaktionsbetingelser tvenne substanser. I isättiklösning av lika molekyler oxidoförening och fenylhydrazin förlöper reaktionen analogt med föregående, i det att en vid 87° smältande förening, 1-5-difenyl-3-tertiärbutyl-pyrazol, bildas.



Även substituerade fenylhydraziner, såsom paranitrofenyl-hydrazin, giva under liknande reaktionsbetingelser endast pyrazolderivat.

Om däremot fenylhydrazin direkt utan lösningsmedel i insmältrör vid 125° får inverka på pivalylfenyloxidoetan, bildas en i gula nålar kristalliserande förening med smältpunkt 152°. Tyvärr har denna substans erhållits i allt för ringa mängd för att kunna bliva föremål för någon närmare undersökning.

Semicarbazid.

I analogi med övriga ketonreagens reagerar semicarbazid med ketoxidoföreningar under sprängning av oxidogruppen och bildning av cykliska föreningar. Så erhöll Bodforss (B. 51, 207) vid behandling av benzoylmetanitrofenyloxidoetan med semicarbazidacetat 3-fenyl-5-metanitrofenyl-4-oxypyrazolinkarbonamid-1.

Pivalylfenyloxidoetan förhåller sig på samma sätt. Får fri semicarbazid inverka på oxidoföreningen, erhålles en vid 235° smältande substans, $C_{14}H_{19}O_2N_3$. En med denna identisk förening bildas genom behandling av klorhydrinen på analogt sätt. Härigenom bevisas föreningens konstitution. Den skulle följaktligen utgöra 3-tertiärbutyl-5-fenyl-4-oxi-pyrazolin-karbonamid-1.

$$(CH_3)_3C.CO.CH.OH.CH.ClC_6H_5 +$$

$$H_2N - NH.CONH_2 =$$

$$(CH_3)_3C.C.CH.OH.CH.C_6H_5 + HCl$$

$$N \qquad N.CO.NH_2.$$

Experimentellt.

3-Fenyl-5-tertiärbutyl-isoxazol.

$$(CH_3)_3C.C.CH = C.C_6H_5$$

$$N \qquad O.$$

Två gram pivalylfenyloxidoetan löstes i minsta mängd alkohol. Härefter tillsattes en koncentrerad lösning av 1 gr. hydroxylaminklorhydrat samt 2 gr. kaliumhydrat. Den klara lösningen fick stå ett par dagar samt upphettades sedan ett par timmar på vattenbad. Efter avsvalning uthälldes i vatten samt neutraliserades med saltsyra, då en ljusgul olja utföll, som efter hand stelnade till en fast massa. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls fina, färglösa nålar, som smälte vid 51°. Föreningen är lättlöslig i vanliga organiska lösningsmedel. Den löses ej i natronlut.

Analys:

I. 4,780 mg. substans gav 13,603 mg. CO_2 samt 3,579 mg. H_2O.

II. 3,800 mg. substans gav 0,226 ccm. kvävgas av 15° och 752 mm.

	Ber. f. $C_{13}H_{15}ON$.	Funnet
C	77,57 %	77,64 %
H	7,51 %	8,18 %
N	6,96 %	6,97 %

3-Paraklorfenyl-5-tertiärbutylisoxazol.

Föreningen framställdes på samma sätt som föregående genom att låta fri hydroxylamin i överskott och i alkalisk lösning inverka på pivalylparaklorfenyloxidoetan. Den erhålles i form av färglösa fjäll, som smälta vid 82°. Den är mycket lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,1881 gr. substans gav 0,4591 gr. CO_2 samt 0,1016 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{14}ONCl$	Funnet
C	66,23 %	66,59 %
H	5,99 %	6,04 %

3-Fenyl-5-tertiärbutyl-4-oxi-4-5-dihydro-isoxazol.

Ett gram av den vid 79° smältande pivalylfenyloxidoetanföreningen löstes i alkohol samt försattes med en mättad vattenlösning av 0,7 gr. hydroxylaminklorhydrat. Härefter tillsattes kaliumhydrat till svagt alkalisk reaktion. Den klara lösningen fick stå ett par dagar, då en substans utkristalliserade i fina, färglösa nålar. Föreningen smälter efter omkristallisation ur alkohol vid 126°. Den är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

I. 5,876 mg. substans gav 15,405 mg. CO_2 samt 4,037 mg. H_2O.

II. 4,739 mg. substans gav 0,268 ccm. kvävgas av 16° och 748 mm.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2N$	Funnet
C	71,20 %	71,52 %
H	7,82 %	7,68 %
N	6,39 %	6,57 %

5-Fenyl-3-tertiärbutyl-4-oxi-pyrazolin.

$$(CH_3)_3C \,.\, \underset{\underset{N}{\|}}{C} \,.\, CH \,.\, OH \,.\, \underset{\underset{NH.}{|}}{CH} \,.\, C_6H_5$$

Tre gram pivalylfenyloxidoetan löstes i 10 ccm. alkohol samt upphettades med överskott av hydrazinhydrat under tre timmar i tillsmält rör till 125—130°. Härvid erhölls en förening, som kristalliserar i små, färglösa kuber, vilka smälta vid 135°. Den är ganska svårlöslig i eter och kall alkohol, lättlöslig i varm alkohol och isättika. Den löses även av koncentrerad saltsyra och utfaller oförändrad vid tillsats av natronlut.

Analys:

I. 0,1685 gr. substans gav 0,4435 gr. CO_2 samt 0,1275 gr. H_2O.

II. 0,1859 gr. substans gav 20,48 ccm. kvävgas av 14° och 761 mm.

	Ber. f. $C_{13}H_{18}ON_2$	Funnet
C	71,52 %	71,80 %
H	8,27 %	8,47 %
N	12,83 %	13,20 %

Diacetylderivat.

Pyrazolinföreningen övergöts med ättiksyreanhydrid, som förut försatts med ett spår koncentrerad svavelsyra. Därvid löstes denna, och lösningen antog så småningom rödbrun färg. Efter en timme tillsattes vatten, då en olja utföll, som efter en tid stelnade till en kristallmassa. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa, rektangulära tavlor, som smälta vid 153—154°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,1973 gr. substans gav 0,4888 gr. CO_2 samt 0,1307 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{17}H_{22}O_3N_2$	Funnet
C	67,51 %	67,59 %
H	7,34 %	7,41 %

5-Fenyl-3-tertiärbutyl-1-nitroso-4-oxi-pyrazolin.

Oxipyrazolinen löstes i isättika, varefter koncentrerad natriumnitritlösning under avkylning droppvis tillsattes. Lösningen

utgöts i vatten, då en substans utföll, som omkristalliserades ur alkohol. Föreningen är svagt gul samt kristalliserar i form av korta prismer, som smälta vid 140—141°. Den giver med Liebermanns reagens en vackert blå färgning. Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel, såsom alkohol, benzol och isättika.

Analys:

0,1678 gr. substans gav 24,81 ccm. kvävgas av 14° och 743 mm.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2N_3$	Funnet
N	17,00 %	17,19 %

5-Paraklorfenyl-3-tertiärbutyl-4-oxi-pyrazolin.

Två gram pivalylparaklorfenyloxidoetan samt 1 gr. hydrazinhydrat upphettades i alhohollösning i tillsmält rör under tre timmar till 125°. Föreningen erhölls i färglösa, nålformiga kristaller, som smälta vid 130°. Den är lättlöslig i alkohol.

Analys:

0,1965 gr. substans gav 0,4471 gr. CO_2 samt 0,1145 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}ON_2Cl$	Funnet
C	61,76 %	62,07 %
H	6,78 %	6,52 %

1-5-Difenyl-3-tertiärbutyl-pyrazol.

$(CH_3)_3C \,.\, C \,.\, CH : C \,.\, C_6H_5$
$\qquad\qquad\quad\;\, \|$
$\qquad\qquad\quad\; N \qquad N \,.\, C_6H_5.$

Tre gram pivalylfenyloxidoetan löstes i isättika, varefter fenylhydrazin i överskott (1 ½ mol.) tillsattes. Lösningen kokades c:a 20 minuter. Härefter tillsattes vatten, då en gul olja utföll, som inom kort stelnade. Föreningen omkristalliserades ur alkohol, då den erhölls i välutbildade, färglösa prismer, som smälta vid 87—88°. Den är lättlöslig i alkohol, eter, benzol, isättika och aceton.

Analys:

I. 0,1858 gr. substans gav 0,5633 gr. CO_2 samt 0,1222 gr. H_2O.

II. 0,1525 gr. substans gav 13,3 ccm. kvävgas av 16° och 762 mm.

	Ber. f. $C_{19}H_{20}N_2$	Funnet
C	82,56 %	82,71 %
H	7,30 %	7,36 %
N	10,14 %	10,33 %

1-Fenyl-3-tertiärbutyl-5-paranitrofenyl-pyrazol.

Ett gram oxidoförening samt 0,8 gr. paranitrofenylhydrazin löstes i isättika samt kokades för återloppskylare under fyra timmar. Vatten tillsattes, då en brun massa utföll. Denna löstes i alkohol, varur en förening utkristalliserade. Efter omkristallisation ur samma lösningsmedel erhölls substansen i form av gulbruna prismer, som smälta vid 153°. Den är tämligen svårlöslig i eter och alkohol, lättlöslig i benzol och isättika. Den löses även av starka syror.

Analys:

5,182 mg. substans gav 13,470 mg. CO_2 samt 2,889 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{19}H_{19}O_2N_3$	Funnet
C	71,00 %	70,91 %
H	5,96 %	6,23 %

3-Tertiärbutyl-5-fenyl-4-oxi-pyrazolin-karbonamid-1.

$(CH_3)_3C$. C . CH . OH . CH . C_6H_5
N —— N . $CONH_2$.

Ett gram pivalylfenyloxidoetan löstes i alkohol samt försattes med 1 gr. semicarbazidklorhydrat samt 1 gr. kaliumhydrat till klar lösning. Härefter kokades i rundkolv för returkylare under circa fyra timmar. Lösningen antog en svagt gul färg. Efter avsvalning utkristalliserade en substans, som avfiltrerades och tvättades med alkohol. Föreningen omkristalliserades ur isättika, då den erhölls i form av fina nålar, som smälta vid 245°. Föreningen är svårlöslig i alkohol och benzol, lättlöslig i isättika.

Analys:

I. 5,361 mg. substans gav 12,573 mg. CO_2 samt 3,914 mg. H_2O.

II. 5,748 mg. substans gav 0,778 ccm. kvävgas av 18° och 755 mm.

	Ber. f. $C_{14}H_{19}O_2N_3$	Funnet
C	64,33 %	63,98 %
H	8,10 %	8,17 %
N	16,08 %	15,77 %

Acetylderivat.

Den föregående föreningen kokades under 45 minuter med ättiksyreanhydrid, försatt med ett spår koncentrerad svavelsyra. En gulröd lösning erhölls, som uthälldes i vatten, då en trögflytande olja utföll, som genom utröring med alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa nålar, som smälta vid 185°.

Analys:

5,821 mg. substans gav 13,226 mg. CO_2 samt 3,687 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{20}H_{25}O_5N_3$	Funnet
C	61,99 %	61,98 %
H	6,51 %	7,08 %

Behandling med aromatiska aminer.

Anilin.

I en avhandling, »Über aromatische Hydroxäthylenamine», framhåller Demole (A. 173, 126), att redan Wurtz försökte genom behandling av etylenoxid med aromatiska aminer erhålla motsvarande additionsprodukter. Detta misslyckades emellertid, i det att blott föreningar med lägre vatten- och vätehalt erhöllos. Genom att behandla etylenoxid med anilin i tillsmälta kolvar under upphettning lyckades det emellertid Demole att få en förening till stånd, bildad genom direkt addition av komponenterna.

$$\overset{\diagup O \diagdown}{CH_2 \;.\; CH_2} + C_6H_5NH_2 = CH_2OH \,.\, CH_2 \cdot NHC_6H_5 \,.$$

E. Fourneau (C. 1910, 1135) erhöll vid inverkan av anilin på fenoxypropenoxid vid 130° fenoxypropanolanilin.

$$C_6H_5OCH_2\overset{\diagup O \diagdown}{CH \;.\; CH_2} + C_6H_5NH_2 =$$
$$= C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH \,.\, OH \,.\, CH_2NH \,.\, C_6H_5 \,.$$

Jörlander (Om Anisoylfenyloxidoetan, Ak. Avhandl., sid. 27) undersökte anisoylfenyloxidoetans förhållande till anilin och fann därvid, att reaktion ägde rum, ehuru ej några kristalliserande produkter kunde erhållas. För övrigt tycks rätt litet vara gjort beträffande oxidoföreningars förhållanden till anilin och andra aromatiska aminer.

Genom att i tillsmält rör vid 130—135° upphetta pivalylfenyloxidoetan i alkoholisk lösning med anilin i överskott erhölls en vid 167° smältande substans med sammansättningen $C_{19}H_{23}O_2N$. Här har således en direkt addition av en molekyl oxidoförening och en molekyl anilin ägt rum.

Föreningen giver med salpetersyrlighet ett nitrosoderivat, varigenom förekomsten av radikalen NHC_6H_5 bevisas. Med ättiksyreanhydrid erhålles smetiga produkter. Även vid behandling med ketonreagens försmetas föreningen, men motsvarande additionsprodukt mellan anisoylfenyloxidoetan och anilin, som framställts av författaren, giver med fenylhydrazin en hydrazon, med ättiksyreanhydrid ett diacetylderivat. Anilido- och hydroxylgruppernas inbördes ställning bevisas därav, att vid behandling av bromhydrinen $(CH_3)_3C . CO . CH . OH . CH . BrC_6H_5$ med anilin på anologt sätt samma förening erhölls, vars identitet bestämdes genom blandprof.

Föreningen skulle således utgöra: 1-pivalyl-1-oxy-2-fenyl-2-anilido-etan.

$$(CH_3)_3C . CO . \overset{O}{\diagup\diagdown} CH . CH . C_6H_5 + C_6H_5NH_2 =$$

$$= (CH_3)_3C . CO . CH . OH . \underset{\displaystyle NH . C_6H_5}{\underset{|}{CH}} . C_6H_5 .$$

Vid upphettning av pivalylfenyloxidoetan med anilin till 160—170° erhålles en vid 77° smältande substans. Till följd av bristande material har den ej närmare undersökts men förefaller dock vara en sönderdelningsprodukt av den först bildade additionsföreningen.

Övriga undersökta analoga oxidoföreningar, såsom pivalylparaklorfenyloxidoetan och pivalylmetanitrofenyloxidoetan, reagera med anilin på samma sätt under bildning av additionsprodukter.

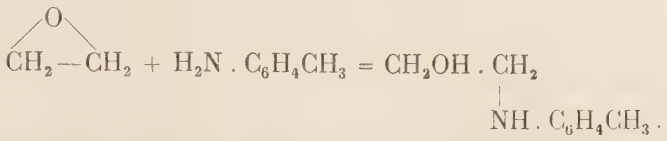
Även aromatiska ketoxidoföreningar, såsom anisoylfenyloxidoetan, förhålla sig till anilin på samma sätt. I sistnämnda fallet tycks reaktionen gå mera glatt och med bättre utbyte än hos pivalyloxidoföreningarne.

De erhållna föreningarne giva salter med en del starka syror, såsom klor- och bromvätesyra.

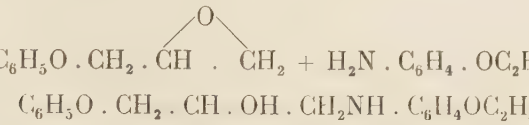
Enär de innehålla tvenne asymetriska kolatomer, finnes möjlighet till optisk isomeri. Några uppdelningsförsök i optiskt isomera former ha dock ej blivit gjorda.

Kärnsubstituerade aniliner.

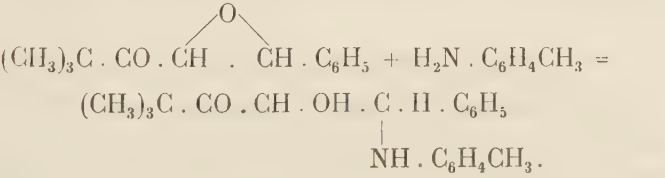
Etylenoxid reagerar enligt Demole (A. 173, 126) med toluidiner under addition.



Av fenylglycideter och parafenetidin erhöll Fourneau (C. 1910, 1135) fenoxypropanolparafenetidin.

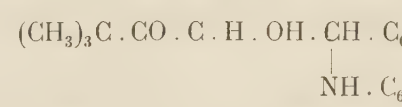


Även pivalylfenyloxidoetan reagerar under addition med en del substituerade aniliner. Reaktionsprodukterna hava dock varit ganska svåra att isolera, varför någon närmare undersökning ej kunnat utföras. Med största sannolikhet har dock reaktionen förlupit på samma sätt som med anilin. Med paratoluidin erhållas sålunda en vid 137° smältande substans $C_{20}H_{25}O_2N$, som skulle utgöra 1-pivalyl-1-oxy-2-fenyl-2-paratoluidino-etan.



Föreningen giver med ättiksyreanhydrid ett acetylderivat, med salpetersyrlighet och ketonreagens erhålles smetiga produkter.

En liknande additionsförening giver även metanitroanilin.



Med ortotoluidin, paraklor- och bromanilin samt parafenetidin hava endast smetiga produkter erhållits, som ej kunnat närmare undersökas.

Naftylamin.

Vid behandling av pivalylfenyloxidoetan med β-naftylamin erhölls en vid 200° smältande substans $C_{23}H_{25}O_2N$. Den bildade föreningen måste tydligen i analogi med föregående vara 1-pivalyl-1-oxi-2-fenyl-2-β-naftylamino-etan.

$$(CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, \overset{\diagup O \diagdown}{CH \,.\, CH} + H_2N \,.\, C_{10}H_7 =$$

$$(CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, C \,.\, H \,.\, OH \,.\, CH \,.\, C_6H_5$$

$$NH \,.\, C_{10}H_7 .$$

Föreningen giver med ättiksyreanhydrid ett acetylderivat.

Vid inverkan av α-naftylamin på pivalylfenyloxidoetan bildas endast smetiga produkter, som ej studerats vidare.

Sekundära aromatiska aminer.

Vid inverkan av sekundära aromatiska aminer, såsom monometyl- och etylanilin samt difenylamin, på pivalylfenyloxidoetan tycks någon reaktion ej hava kommit till stånd eller åtminstone blott i ringa grad. Vid dessa försök har antingen och i de flesta fall utgångsmaterialet erhållits oförändrat tillbaka, eller ock hava smeter bildats, som ej behandlats vidare.

Aromatiska diaminer.

Vid försök med aromatiska diaminer, såsom o- och p-fenylendiaminer, hava endast hartsiga, smetiga produkter erhållits, som ej närmare kunnat undersökas.

Experimentellt.

1-Pivalyl-1-oxi-2-fenyl-2-anilido-etan.

$$(CH_3)_3C \,.\, CO \,.\, CH \,.\, OH \,.\, \underset{\displaystyle NH \,.\, C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \,.\, C_6H_5$$

Två gram pivalylfenyloxidoetan samt 1,2 gr. anilin löstes i 20 ccm. alkohol samt upphettades i tillsmält rör under fem timmar till 130—135°. En gulaktig lösning erhölls, ur vilken

vid avsvalning en kristallmassa avskildes. Föreningen omkristalliserades ur alkohol, då den erhölls i färglösa stavar, som smälta vid 167—168°. Den är tämligen svårlöslig i alkohol, lättlöslig i benzol, isättika och aceton. Den löses även av starka syror, såsom saltsyra och salpetersyra.

Vid framställning av föreningen är det viktigt att temperatur samt koncentration noga iakttages. Sker upphettningen vid 160°, bildas en vid 77° smältande substans, vilkens konstitution ännu ej bestämts. Även i detta fall har dock reaktion mellan oxidoföreningen och anilin ägt rum.

Analys:

I. 3,903 mg. substans gav 10,935 mg. CO_2 samt 2,975 mg. H_2O.

II. 4,020 mg. substans gav 0,184 ccm. kvävgas av 15° och 739 mm.

	Ber. f. $C_{19}H_{23}O_2N$.	Funnet
C	76,73 %	76,43 %
H	7,80 %	8,53 %
N	4,71 %	5,18 %

Klorvätesyrat salt.

Den föregående föreningen behandlades med en mättad alkohollösning av klorväte, då ett salt erhölls, som kristalliserar i fina, spetsiga nålar, som smälta vid 200°. Föreningen är svårlöslig i vatten och benzol, lättlöslig i alkohol och isättika.

Analys:

4,214 mg. substans gav 10,601 mg. CO_2 samt 2,527 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{19}H_{24}O_2NCl$	Funnet
C	68,35 %	68,63 %
H	7,24 %	6,71 %

Bromvätesyrat salt.

Saltet framställdes genom att behandla anilinföreningen med isättika mättad med bromväte. Färglösa, nålformiga kristaller, som smälta vid 209°.

Analys:

4,567 mg. substans gav 10,121 mg. CO_2 samt 2,654 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{19}H_{24}O_2NBr$	Funnet
C	60,31 %	60,46 %
H	6,39 %	6,50 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-fenyl-2-nitrosoanilidoetan.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot \underset{\displaystyle N \cdot NO \cdot C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot C_6H_5.$$

Den med anilin och pivalylfenyloxidoetan erhållna föreningen löstes i isättika, varefter koncentrerad natriumnitritlösning droppvis och under avkylning tillsattes. Efter en stund utfälldes med vatten, då en gulaktig smet erhölls, som genom utröring med alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls en i ljusgula prismer utbildad kropp, som smälter vid 130°. Den giver Liebermanns nitrosoreaktion.

Analys:

3,745 mg. substans gav 0,274 ccm. kvävgas av 17° och 762 mm.

	Ber. f. $C_{19}H_{22}O_3N_2$	Funnet
N	8,59 %	8,64 %

1-Anisoyl-1-oxi-2-fenyl-2-anilidoetan.

$$CH_3O \cdot C_6H_4CO \cdot CH \cdot OH \cdot \underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot C_6H_5$$

Två gram anisoylfenyloxidoetan samt 1 gr. anilin löstes i 20 ccm. alkohol samt upphettades i tillsmält rör under tre timmar till 150°. En gul lösning erhölls, varur vid avsvalning en substans utkristalliserade. Föreningen omkristalliserades ur alkohol, då den erhölls i färglösa nålar, som smälta vid 109—110°. Utbyte 0,6 gr. Den är svårlöslig i alkohol, lättlöslig i isättika och benzol. Den löses tämligen lätt i starka syror och utfaller oförändrad vid tillsats av natronlut.

Analys:

I. 3,234 mg. substans gav 9,000 mg. CO_2 samt 1,693 mg. H_2O.

II. 4,018 mg. substans gav 0,149 ccm. kvävgas av 16° och 767 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{21}O_3N$	Funnet
C	76,08 %	75,92 %
H	6,05 %	5,87 %
N	4,04 %	4,42 %

Diacetylderivat.

Den föregående föreningen övergöts med ättiksyreanhydrid försatt med ett spår koncentrerad svavelsyra. Lösningen uppvärmdes på vattenbad c:a 45 minuter. Efter avsvalning tillsattes vatten, då en smet utföll, som genom utröring med alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa tavlor, som smälta vid 114°. Lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

5,214 mg. substans gav 13,831 mg. CO_2 samt 2,689 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{26}H_{25}O_5N$	Funnet
C	72,36 %	72,37 %
H	5,84 %	5,77 %

1-Anisoyl-1-oxi-2-fenyl-2-nitroso-anilido-etan.

Nitrosoderivatet framställdes på vanligt sätt. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls en i gula kuber kristalliserande förening, som smälter vid 90° under sönderdelning. Den giver Liebermanns nitrosoreaktion. Den är tämligen svårlöslig i alkohol, lättlöslig i isättika och benzol.

Analys:

4,660 mg. substans gav 0,285 ccm. kvävgas av 16° och 771 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{20}O_4N_2$	Funnet
N	7,45 %	7,32 %

Fenylhydrazon av

1-Anisoyl-1-oxi-1-fenyl-1-anilido-etan.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{N—NH \cdot C_6H_5NHC_6H_5}{\|}}{C} \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot C_6H_5$$

Ett gram anisoyloxifenylanilidoetan samt 1½ molekyl fenylhydrazin kokades i isättikelösning under ½ timma. Vätskan antog mörk färg samt fick stå över natten, då en i fina, gula nålar kristalliserande förening bildas, som smälter vid 185°.

Analys:

3,550 mg. substans gav 0,292 ccm. kvävgas av 14° och 755 mm.

	Ber. f. $C_{28}H_{27}O_2N_3$	Funnet
N	9,61 %	9,72 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-paraklorfenyl-2-paratoluidino-etan.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot C_6H_4Cl$$
$$NHC_6H_4CH_3.$$

Två gram pivalylparaklorfenyloxidoetan samt 1,5 gr. paratoluidin löstes i alkohol samt upphettades under sex timmar till 150°. En gulaktig lösning erhölls, varur fjällformiga kristaller avskildes, som smälta vid 112°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,2069 gr. substans gav 0,5302 gr. CO_2 samt 0,1110 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{20}H_{24}O_2NCl$	Funnet
C	69,45 %	69,91 %
H	6,99 %	6,01 %

Acetylderivat.

Föreningen upphettades med ättiksyreanhydrid, försatt med ett spår koncentrerad svavelsyra, under en halv timma till kokning för retyrkylare. Vatten tillsattes, då en gul olja utföll, som efter kokning med alkohol bragtes till kristallisation. Den erhålles i färglösa prismer, som smälta vid 148°.

Analys:

4,912 mg. substans gav 12,193 mg. CO_2 samt 2,685 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{22}H_{26}O_3NCl$	Funnet
C	68,10 %	67,72 %
H	6,76 %	6,11 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-fenyl-2-metanitroanilidoetan.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot C_6H_5$$
$$NH \cdot C_6H_4NO_2 \quad (3)$$

Ett gram pivalylfenyloxidoetan samt 0,7 gr. metanitroanilin löstes i alkohol samt upphettades i tillsmält rör under sex timmar till 150—160°. En rödfärgad vätska erhölls, vilken så småningom blev mörk och smetaktig. Efter fem dagar utkristalliserade en substans, som omkristalliserades ur alkohol

flera gånger, då en svagt gul, i korta stavar utbildad förening erhölls, som smälter vid 165°. Den är tämligen lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel.

Analys:

I. 6,770 mg. substans gav 16,505 mg. CO_2 samt 3,964 mg. H_2O.

II. 5,480 mg. substans gav 0,363 ccm. kvävgas av 15° och 759 mm.

	Ber. f. $C_{19}H_{22}O_4N_2$	Funnet
C	66,64 %	66,51 %
H	6,48 %	6,55 %
N	8,18 %	7,77 %

1-Pivalyl-1-oxi-2-fenyl-2-β-naftylaminoetan.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot C_{10}H_7 \quad (\beta)}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot C_6H_5$$

Ett gram pivalylfenyloxidoetan samt 0,8 gr. β-naftylamin löstes i alkohol samt upphettades i tillsmält rör under 4½ timmar till 175°. Föreningen erhölls i form av korta, färglösa stavar, som smälta vid 200°. Den är svårlöslig i alkohol, lättlöslig i isättika.

Analys:

I. 6,580 mg. substans gav 17,059 mg. CO_2 samt 4,009 mg. H_2O.

II. 4,516 mg. substans gav 0,162 ccm. kvävgas av 14° och 769 mm.

	Ber. f. $C_{23}H_{25}O_2N$	Funnet
C	79,49 %	79,15 %
H	7,26 %	7,63 %
N	4,03 %	4,32 %

Bromvätesyrat salt.

Saltet erhölls genom att övergjuta föreningen med isättika mättad med bromväte. Fina, färglösa nålar, som under sönderdelning smälta vid 170°. Löslig i alkohol och isättika.

Analys:

3,918 mg. substans gav 9,228 mg. CO_2 samt 2,145 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{23}H_{26}O_2NBr$	Funnet
C	64,47 %	64,26 %
H	6,12 %	6,11 %

Acetylderivat.

Naftylaminföreningen övergöts med ättiksyreanhydrid, som försatts med en droppe koncentrerad svavelsyra. Härefter kokades för återloppskylare c:a $^1/_2$ timme. Reaktionsprodukten utfälldes med vatten, då en oljig smet erhölls, som genom utröring med alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls substansen i färglösa fjäll, som smälta vid 153°. Den är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

2,965 mg. substans gav 8,391 mg. CO_2 samt 1,938 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{25}H_{27}O_3N$	Funnet
C	77,08 %	77,21 %
H	6,99 %	7,31 %

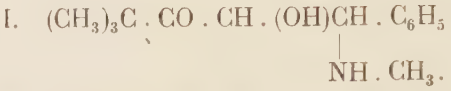
Behandling med amoniak och alifatiska aminer.

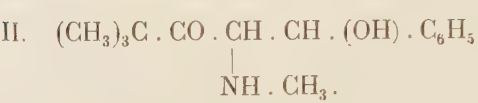
Oxidoföreningars förhållande till amoniak och alifatiska aminer har varit föremål för flertaliga undersökningar. Dessa hava emellertid huvudsakligen gällt enklare oxider av etylenoxidens och epiklorhydrinens typ. I de flesta av dessa fall har en direkt addition av aminen och oxidoföreningen ägt rum. Etylenoxid reagerar sålunda enligt Wurtz (A. 114, 51) mycket lätt med amoniak under bildning av olika oxetylaminer. Även epiklorhydrin (Darmstädter A. 148, 124) giver med amoniak och aminer motsvarande additionsprodukter. Vid inverkan av aminer på glycid, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2$, erhöllos propandiolaminer (L. o. E. Knorr B. 32, 750). Någon undersökning över mera komplicerat sammansatta oxidoföreningars, särskilt ketoxidoföreningars, förhållande till aminer har mig veterligen icke förekommit.

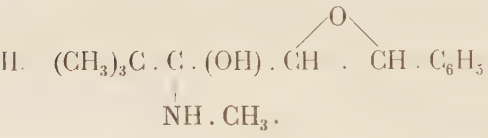
Vid upphettning av pivalylparaklorfenyloxidoetan i tillsmält rör vid cirka 130° med en alkoholisk lösning av metylamin erhölls en gulgrön, vackert kristalliserande substans, som smälter vid 124°. Analyser och molekylarviktsbestämningar gåvo vid handen, att här en tämligen komplicerad kropp hade bildats med sammansättningen $C_{22}H_{23}OCl_2N$. För att utreda konstitutionen och reaktionsmekanismen gjordes försök att genom mildare inverkan erhålla någon mellanprodukt.

Genom att behandla oxidoföreningen med en 16 %-ig lösning av metylamin i absolut alkohol i tillsmält rör vid 90—95° lyckades det även att framställa en sådan, vilken vid ytterligare inverkan av metylamin giver den omförmälta vid 124° smältande substansen. Denna mellanprodukt kristalliserar i fina, färglösa nålar, som smälta vid 157°. Den är mycket svår att erhålla ren från oförändrat utgångsmaterial och samtidigt förhandenvarande slutprodukt. Av sammansättningen $C_{14}H_{20}O_2NCl$ att döma måste föreningen vara bildad genom direkt addition

av metylamin till pivalylparaklorfenyloxidoetan. Denna additionsprodukt kan antingen hava uppstått genom att aminen inverkat på oxidoföreningens karbonylgrupp eller på dess oxidogrupp, i det att således någondera av följande substanser bildats:







Antager man att en förening motsvarande formel I eller II bildats, borde densamma reagera med ketonreagens. Så är emellertid ej förhållandet. Ej heller har någon intakt oxidogrupp kunnat konstateras. Föreningens konstitution motsvaras sålunda icke av någon av ovanstående formler. Pivalylfenyloxidoetan och föreningar av samma typ omlagras ytterligt lätt särskilt vid basisk inverkan i isomera former. En sådan omlagring tycks hava ägt rum även här. Föreningen visar tydligt prov på att den innehåller en dubbelbindning. Den avfärgar sålunda kaliumpermanganatlösning samt reagerar momentant med brom tillsatt i beräknad mängd. Den bildade bromadditionsprodukten har emellertid ej kunnat isoleras, enär den försmetas och sönderdelas. Med järnklorid i alkoholllösning erhålles en rödbrun färgning. Vid oxidation med kromsyra bildas lätt och glatt paraklorbenzoesyra. Vid inverkan av salpetersyrlighet erhålles ett nitrosoderivat. Vid behandling med ättiksyreanhydrid erhålles komplicerat sammansatta föreningar. För övrigt visar föreningen mycket stor obeständighet vid olika kemisk inverkan.

Av allt detta framgår, att aminen reagerat med karbonylgruppen under addition, under det att oxidogruppen genom den basiska inverkan omlagrats till en enolgrupp. Reaktionsförloppet skulle motsvaras av följande schema:

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,\overset{\diagup O \diagdown}{CH\;.\;CH}\,.\,C_6H_4Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,C\,.\,(OH):CH\,.\,C_6H_4Cl \quad \text{eller}$$

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,CH:C\,.\,(OH)C_6H_4Cl.$$

I. $(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,C(OH):CH\,.\,C_6H_4Cl + CH_3NH_2 =$

II. $(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,CH:C(OH)C_6H_4Cl + CH_3NH_2 =$

I. $(CH_3)_3C\,.\,\underset{\displaystyle NHCH_3.}{\underset{|}{C}}(OH)\,.\,C(OH):CH\,.\,C_6H_4Cl$

II. $(CH_3)_3C\,.\,\underset{\displaystyle NHCH_3.}{\underset{|}{C}}\,.\,(OH)\,.\,C\,.\,H\,.:C(OH)C_6H_4Cl$

Vilkendera av dessa båda formler, som är den riktiga, har ej kunnat avgöras. Föreningen skulle således utgöra: 1-tertiärbutyl-1-oxi-1-metylamino-2 eller 3-oxi-3-paraklorfenyl-propylen.

Här skulle således föreligga ett exempel på en additionsreaktion mellan en ketogrupp och en amin. Amoniaks och aminers inverkan på ketoner är föga undersökt. Några med aldehydamoniakerna analoga produkter, som erhållits genom direkt addition av en molekyl amin och en molekyl keton, äro ej kända. Reaktionen brukar i allmänhet äga rum under vattenavspjälkning och kolbindning mellan flera molekyler. Får amoniak och aminer inverka på aceton, bildas ju sålunda diaceton- och triacetonaminer. Bildningen av dessa baser förklaras emellertid bäst genom antagandet av en primär additionsprodukt av ketonen och aminen, ehuru det i dessa fall ej lyckats att isolera mellanprodukterna.

$$CH_3CO\,.\,CH_3 + NH_3 = (CH_3)_2C\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases}.$$

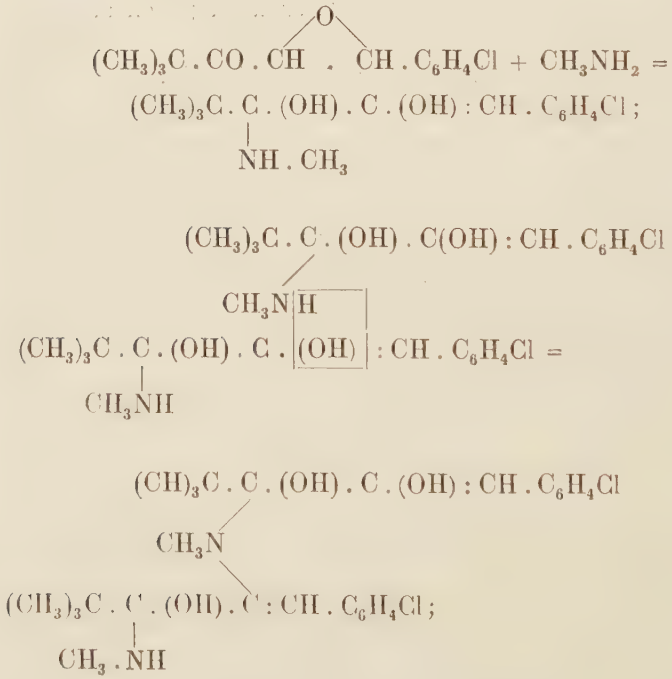
$$(CH_3)_2C\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases} + CH_3CO\,.\,CH_3 = (CH_3)_2\underset{\displaystyle NH_2.}{\underset{\diagdown}{C}}\,.\,CH_2COCH_3 + H_2O.$$

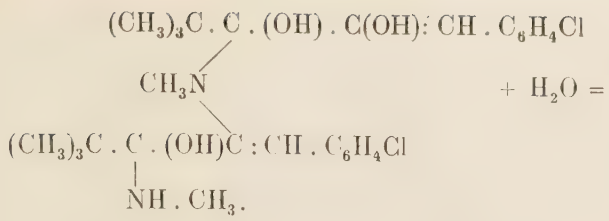
Även pivalylfenyloxidoetan reagerar med metylamin under bildning av en dylik additionsprodukt. Däremot hava vid för-

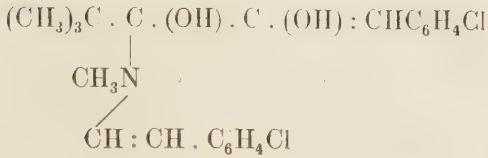
sök med amoniak och etylamin ej några liknande mellanprodukter erhållits.

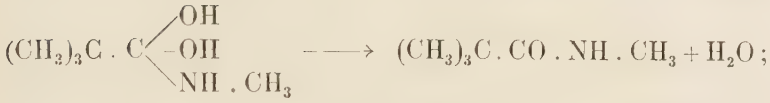
Vid kraftigare inverkan av metylamin på pivalylparaklorfenyloxidoetan bildades som förut nämnts en förening $C_{22}H_{23}O\,Cl_2N$. Föreningar av liknande karaktär som oxidoföreningen, såsom diketoner, ketonalkoholer, aldehyder, glykoler m. fl., bruka som känt visa stor benägenhet att reagera med amoniak och aminer under bildning av pyrrol- och pyridinringar. Vid behandling av diacetylaceton med vattenhaltig amoniak erhålles sålunda 2-6-dimetylpyridon (Feist A. 257, 279). Glykol giver vid upphettning med salmiak 2-metyl-5-etylpyridin (Hofman B. 17, 1906). Samma förening erhålles även vid upphettning av en alkoholisk lösning av aldehydamoniak (Bayer Ador A. 155, 297).

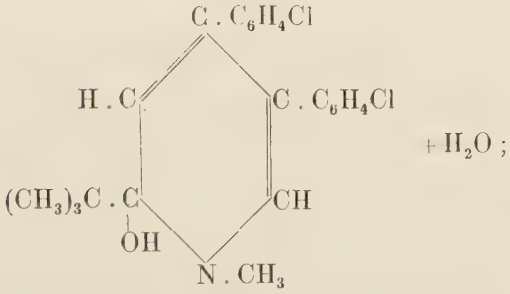
Det var därför att vänta, att en dylik ringslutning skulle hava ägt rum även här. För att förklara uppkomsten av föreningen $C_{22}H_{23}OCl_2N$ kan man tänka sig reaktionen hava ägt rum på följande sätt:









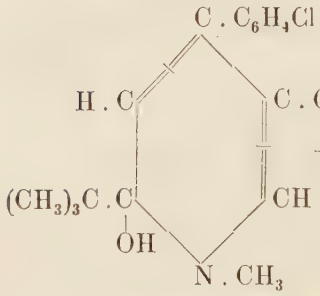


Föreningen skulle således utgöra n-metyl-2-3-diparaklorfenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-dihydropyridin.

Vid reaktionen äger en avspjälkning rum. Denna kan ju även tänkas försiggå utan inverkan av vatten genom direkt atomförskjutning. Den bildade avspjälkningsprodukten erhålles i form av en brunaktig, hartsig smet, som ej kunnat närmare undersökas.

Föreningen giver med ättiksyreanhydrid ett acetylderivat och måste således innehålla en hydroxylgrupp. Däremot rea-

gerar den ej med hydroxylamin, fenylhydrazin eller andra ketonreagens. Den förhåller sig i likhet med de flesta pyridinföreningar mycket motståndskraftig gentemot alkalier. Föreningen visar svagt basiska egenskaper, i det att den med en del starka syror, såsom klorvätesyra, bildar salter. Dessa hava i vissa fall isolerats men äro mycket obeständiga och sönderdelas nästan genast i sina komponenter. Med salpetersyrlighet låter sig föreningen i analogi med partiellt hydrerade pyridiner med lätthet uppspjälkas. Den avfärgar ej kaliumpermanganat eller reagerar momentant med brom och innehåller således ingen dubbelbindning i öppen kedja. Vid oxidation med kromsyra i isättiklösning erhölls som enda isolerbara produkt paradiklorbenzil.



$$+ 2O_2 = ClC_6H_4CO \cdot CO \cdot C_6H_4Cl - \ldots$$

Allt detta tyder på, att föreningens konstitution motsvaras av den förut uppställda formeln.

Föreningen låter sig ej hydreras av metallisk natrium i metylalkoholisk lösning. Med andra reduktionsmedel hava på grund av bristande material ej några försök blivit utförda. Några olika isomerer av föreningen hava ej iakttagits.

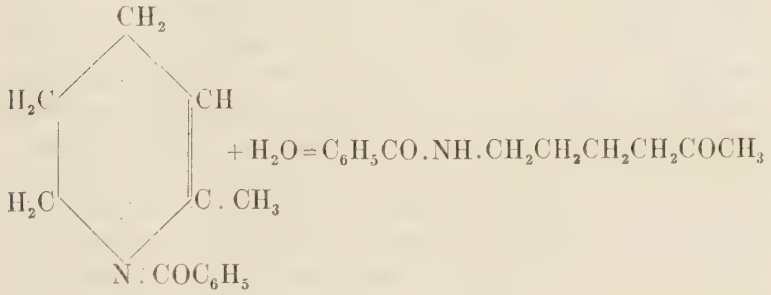
På samma sätt som metylamin reagerar även amoniak med pivalylparaklorfenyloxidoetan. Däremot hava med högre primära alkylaminer, såsom etyl-, propyl- och butylamin, ej några dylika pyridinföreningar erhållits.

Pivalylfenyloxidoetan förhåller sig fullkomligt analogt till aminer. Den giver även med etylamin en dylik förening.

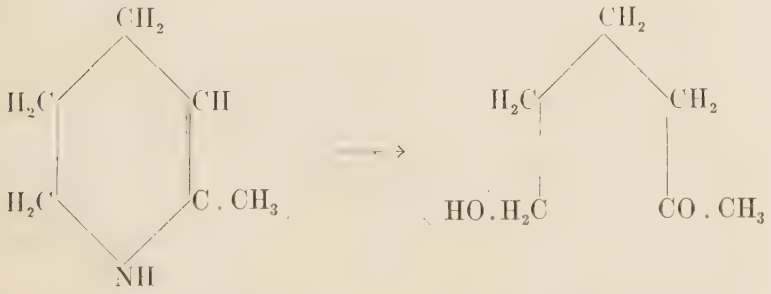
Vid försök med sekundära aminer samt primära diaminer, såsom dietylamin samt etylendiamin, hava endast smetiga produkter erhållits, som ej närmare kunnat undersökas. Även reaktionsförhållandet mellan amider och aminosyror med oxidoföreningar har undersökts utan att lämna något positivt resultat.

Vid behandling av aromatiska ketoxidoföreningar, såsom benzoylfenyloxidoetan och anisoylfenyloxidoetan, med amoniak och alifatiska aminer tycks reaktionen ej förlöpa på samma sätt. I vissa fall, särskilt med amoniak, hava kristalliserande produkter erhållits, som dock ej närmare kunnat bestämmas.

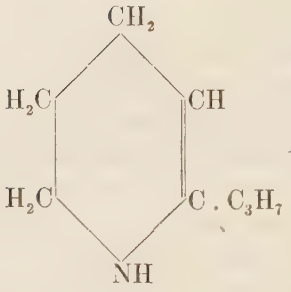
Karakteristiskt för partiellt hydrerade pyridiner är, att pyridinringen tämligen lätt spjälkes upp, särskilt om föreningarne innehålla en koldubbelbindning i angränsande ställning till kväveatomen. I en del fall försiggår denna hydrolytiska uppspjälkning under fullständig avspaltning av kväveatomen. I andra fall äger endast ringsprängning rum. Så iakttog Lipp (A. 289, 205), att vid benzoylering av tetrahydropikolin i stället för det väntade cykliska benzoylderivatet uppstod en benzoylaminoketon.



Vid inverkan av salpetersyrlighet på samma pikolinförening (Lipp A. 289, 205) ägde en fullständig avspjälkning av kväveatomen rum under bildning av acetobutylalkohol.

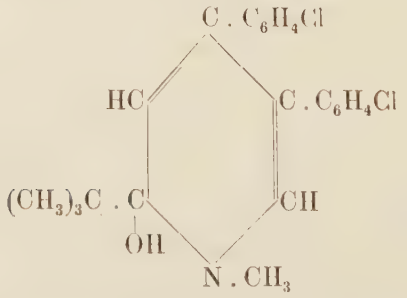


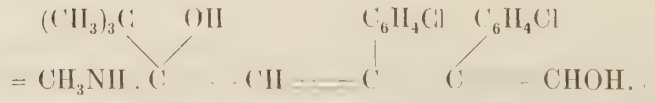
På samma sätt förhåller sig γ-conicein vid liknande inverkan. Vid acylering erhålles sålunda derivat av 4-aminobutylpropylketon (Braun, Steindorff B. 38, 3094).



$$+ H_2O = NH_2(CH_2)_4CO \cdot C_3H_7 .$$

Vid behandling av n-metyl-2-3-diparaklorfenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-pyridindihydriden med salpetersyrlighet i isättiklösning erhölls en vid 144° smältande substans, $C_{22}H_{25}O_2Cl_2N$. Denna förening har tydligen bildats genom upptagande av en molekyl vatten, varvid en ringspjälkning i analogi med föregående ägt rum. Den giver nämligen de vanliga reaktionerna på dubbelbindning i öppen kolkedja. Sålunda avfärgar den kaliumpermanganat i acetonlösning samt reagerar momentant med brom. Vid oxidation av föreningen med kromsyra i isättiklösning erhålles paradiklorbenzil. Föreningen reagerar ej med hydroxylamin, fenylhydrazin eller andra ketonreagens. Däremot giver den vid behandling med ättiksyreanhydrid ett triacetylderivat. För övrigt visar den sig ganska obeständig och försmetas lätt vid olika kemisk inverkan. Föreningen har på grund av bristande material ej kunnat bli föremål för någon mera ingående undersökning. Reaktionen torde i analogi med föregående förlupit på följande sätt:





Föreningen skulle således utgöra 1-metylamino-1-tertiärbutyl-3-4-diparaklorfenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.

Av föreningen har erhållits en isomer, antagligen en cis:trans-isomer.

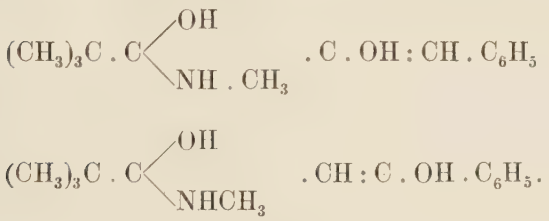
Övriga framställda pyridindihydrider reagera på samma sätt med salpetersyrlighet. Ej blott salpetersyrlighet verkar på detta sätt hydrolyserande. Även fosforpentaklorid giver samma uppspjälkningsprodukter.

Beträffande beteckningssättet av dessa sista föreningar har Genfernomenklaturen använts ehuru ej konsekvent, i det att förut ofta förekommande grupper benämnts med sina vanliga radikalnamn.

Experimentellt.

1-Tertiärbutyl-1-oxi-1-metylamino-2-oxi-3-fenyl-propylen eller

1-Tertiärbutyl-1-oxi-1-metylamino-3-oxi-3-fenyl-propylen.



Tre gram pivalylfenyloxidoetan löstes i 3 ccm. alkohol samt försattes med 3 ccm. av en 33 %-ig alkohollösning av metylamin. Lösningen upphettades i ett tillsmält rör i vattenbad under två timmar till 90—95°. En svagt gröngul lösning erhölls, varur vid avsvalning en kristallmassa avskildes. Denna visade sig bestå dels av vita nålar, dels av gröngula prismer. Först genom ett flertal omkristallisationer ur alkohol erhölls föreningen ren. Den är utbildad i fina, färglösa nålar, som smälta vid 145°. Föreningen är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel. Utbyte 0,12 gr.

Analys:

I. 4,492 mg. substans gav 11,778 mg. CO_2 samt 3,703 mg. H_2O.

II. 0,1580 gr. substans gav 7,85 ccm. kvävgas av 19° och 768 mm.

	Ber. f. $C_{14}H_{21}O_2N$	Funnet
C	71,44 %	71,52 %
H	9,00 %	9,22 %
N	5,95 %	5,87 %

Klorvätesyrat salt.

Saltet framställdes genom att övergjuta föreningen med alkohol mättad med klorväte. Det kristalliserar i färglösa stavar, som smälta vid 195° under sönderdelning.

Analys:

6,288 mg. substans gav 13,984 mg. CO_2 samt 4,867 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{14}H_{22}O_2NCl$	Funnet
C	61,85 %	60,67 %
H	8,16 %	8,66 %

1-Tertiärbutyl-1-oxi-1-nitrosometylamino-2-oxi-3-fenyl-propylen.

eller

1-Tertiärbutyl-1-oxi-1-nitrosometylamino-3-oxi-3-fenyl-propylen.

Föreningen framställdes genom att behandla en isättiklösning av den med pivalylfenyloxidoetan och metylamin erhållna föreningen med natriumnitrit. Den erhölls efter omkristallisation ur alkohol i form av svagt gula prismer, som smälta vid 147°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

6,304 mg. substans gav 14,710 mg. CO_2 samt 4,380 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{14}H_{20}O_3N_2$	Funnet
C	63,46 %	63,64 %
H	7,63 %	7,77 %

1-Tertiärbutyl-1-oxi-1-metylamino-2 eller 3-oxi-3-paraklorfenylpropylen.

Ett gram pivalylparaklorfenyloxidoetan upphettades i vattenbad under fyra timmar med 3 ccm. 16 %-ig alkohollösning av metylamin vid en temperatur av 90—95°. En gulaktig lösning erhölls, varur en i färglösa nålar kristalliserande substans avskildes. Föreningen erhölls ren först efter ett flertal tvättningar och omkristallisationer med alkohol. Smältpunkt 157—158°. Föreningen är tämligen svårlöslig i alkohol, lättlöslig i de flesta övriga organiska lösningsmedel. Vid oxidation med kromsyra

erhålles p. klorbenzoesyra. Färgas mörkbrun av järnklorid i acetonlösning. Den reagerar momentant med brom samt avfärgar kaliumpermanganat i acetonlösning.

Analys:

4,500 mg. substans gav 10,340 mg. CO_2 samt 3,375 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{14}H_{20}O_2NCl$	Funnet
C	62,33 %	62,67 %
H	7,48 %	8,39 %

Molekylarviktsbestämning:

0,1561 gr. substans förorsakade löst i 24,33 gr. isättika en fryspunktsnedsättning av 0,105°.

	Ber. f. $C_{14}H_{20}O_2NCl$	Funnet
M	269	238

Klorvätesyrat salt.

Erhölls i form av korta, färglösa stavar, som under livlig gasutveckling smälta vid 224—225°. Det är tämligen lättlösligt i akohol.

Analys:

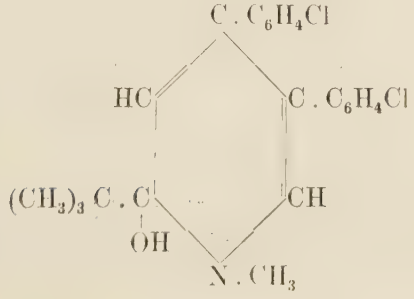
5,061 mg. substans gav 10,276 mg. CO_2 samt 3,383 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{14}H_{21}O_2NCl_2$	Funnet
C	54,90 %	55,39 %
H	7,82 %	7,48 %

Platinaklorvätesyrat salt.

Erhölls i form av skarpt gula kuber, som smälta vid 197° under livlig sönderdelning. Lösligt i varm alkohol, svårlösligt i isättika.

2-3-Diparaklorfenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-n-metyl-pyridindihydrid.



Tre gram pivalylparaklorfenyloxidoetan upphettades i tillsmält rör under tre timmar vid 120—125° med 6 ccm. 16%-ig alkoholhollösning av metylamin. En gulaktig lösning erhölls, varur vid avsvalning en kristallmassa avskildes. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls vackert gulgröna tavlor, som smälta vid 123—124°. Föreningen är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel. Den löses av koncentrerad klorvätesyra samt avskiljes oförändrad vid tillsats av natronlut. Föreningen ger ej färgning med järnklorid i alkohollösning. Den reagerar ej med brom samt avfärgar ej kaliumpermanganat i acetonlösning. Vid kokning av föreningen med alkoholiskt kali under sex timmar erhölls utgångsmaterialet oförändrat tillbaka. Vid oxidation med kromsyra erhölls p.klorbenzil. Föreningen reagerar ej med ketonreagens, såsom hydroxylamin och fenylhydrazin. Den visar löst i alkohol en vacker fluorescens. Utbyte 1,2 gr. Vid reduktion med metalliskt natrium i metylalkoholisk lösning erhölls föreningen oförändrad tillbaka. Med ättiksyreanhydrid erhålles ett acetylderivat. Vid inverkan av salpetersyrlighet sker en uppspjälkning av pyridinringen. Även fosforpentaklorid verkar på samma sätt.

Analys:

I. 0,1833 gr. substans gav 5,7 ccm. kvävgas av 15° och 762 mm.

II. 0,1934 gr. substans gav 0,4808 gr. CO_2, 0,0966 gr. H_2O samt 0,1432 gr. AgCl.

	Ber. f. $C_{22}H_{23}ONCl_2$	Funnet
C	68,03 %	67,81 %
H	5,97 %	5,59 %
N	3,60 %	3,69 %
Cl	18,27 %	18,32 %

Molekylarviktsbestämning.

0,3275 gr. substans förorsakade löst i 17,00 gr. benzol en fryspunktsnedsättning av 0,270°.

Mol. vikt	Ber. f. $C_{22}H_{23}ONCl_2$	Funnet
	388	364

Acetylderivat.

Den föregående föreningen övergöts med ättiksyreanhydrid försatt med en droppe koncentrerad svavelsyra samt kokades

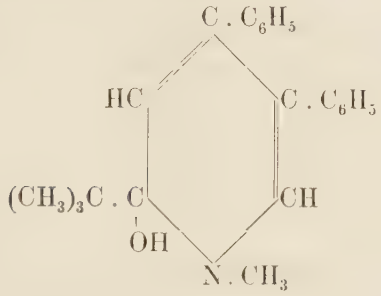
under 20 min. En röd lösning erhölls, varur vid avsvalning en substans utkristalliserade. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls föreningen i färglösa nålar, som smälta vid 178°. Den är svårlöslig i alkohol.

Analys:

0,1744 gr. substans gav 0,4268 gr. CO_2, 0,0904 gr. H_2O samt 0,1156 gr. AgCl.

	Ber. f. $C_{24}H_{25}O_2Cl_2N$	Funnet
C	66,96 %	66,76 %
H	5,85 %	5,80 %
Cl	16,49 %	16,40 %

2-3-Difenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-n-metylpyridindihydrid.



Tre gram pivalylfenyloxidoetan upphettades i tillsmält rör under tre timmar vid 125° med 6 ccm. av en 16 %-ig lösning av metylamin i absolut alkohol. En gulaktig lösning erhölls, varur vid avsvalning en i ljusgula tavlor utbildad kropp utkristalliserade. Smältpunkt 145°. Den är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel. Löses av koncentrerad klorvätesyra.

Analys:

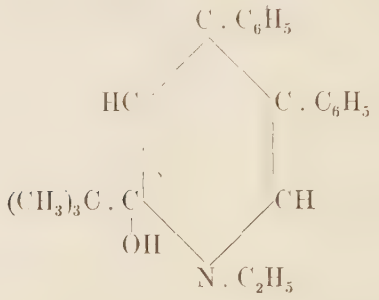
I. 0,1748 gr. substans gav 0,5325 gr. CO_2 samt 0,1126 gr. H_2O.

II. 3,774 mg. substans gav 11,416 mg. CO_2 samt 2,730 mg. H_2O.

III. 4,870 mg. substans gav 0,176 ccm. kvävgas av 17° och 763 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{25}ON$	Funnet		
		I	II	III
C	82,71 %	83,08 %	82,52 %	
H	7,89 %	7,21 %	8,09 %	
N	4,39 %			4,27 %

2-3-Difenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-n-etylpyridindihydrid.



Tre gram pivalylfenyloxidoetan upphettades i tillsmält rör med en 20 %-ig alkohollösning av etylamin under två timmar vid 125—130°. En i gulgröna prismer kristalliserande substans erhölls. Smältpunkt 142—143°. Föreningen är lättlöslig i varm alkohol, i aceton, benzol och isättika. Den löses även av koncentrerad klorvätesyra.

Analys:

I. 6,477 mg. substans gav 19,716 mg. CO_2 samt 5,015 mg. H_2O.

II. 0,2197 gr. substans gav 8,1 ccm. kvävgas av 19° och 758 mm.

	Ber. f. $C_{23}H_{27}ON$	Funnet
C	82,83 %	83,04 %
H	8,17 %	8,66 %
N	4,20 %	4,30 %

Molekylarviktsbestämning

0,1355 gr. substans gav löst i 30,21 gr. etylenbromid en fryspunktsnedsättning av 0,170°.

Ber. f. $C_{23}H_{27}ON$	Funnet
333	311

Acetylderivat.

Denna förening framställdes genom att koka den med etylamin och pivalylfenyloxidoetan erhållna substansen med ättiksyreanhydrid ca 15 min. Härefter tillsattes vatten, då en kropp utföll, som omkristalliserades ur alkohol, varvid korta, färglösa nålar erhöllos. Smältpunkt 125—126°. Den är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel.

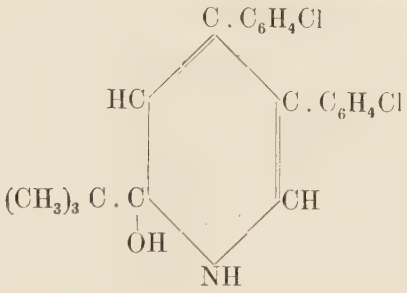
Analys:

I. 0,1541 gr. substans gav 0,4543 gr. CO_2 samt 0,1048 gr. H_2O.

II. 0,1821 gr. substans gav 5,8 ccm. kvävgas av 18° och 768 mm.

	Ber. f. $C_{25}H_{29}O_2N$	Funnet
C	79,96 %	80,43 %
H	7,78 %	7,61 %
N	3,73 %	3,77 %

2-3-Diparaklorfenyl-5-oxi-5-tertiärbutyl-pyridindihydrid.



Två gram pivalylparaklorfenyloxidoetan upphettades i tillsmält rör under 2 3/4 timmar vid 110—115° med en mättad alkohollösning av amoniak. En i gula, fina, sammanfiltade nålar utbildad substans erhölls. Föreningen smälter vid 210—215° med röd färg. Den är svårlöslig i alkohol, aceton och benzol. I isättika löses den lätt, men lösningen antager en tämligen starkt röd förg. Löses även i koncentrerad klorvätesyra.

Analys:

I. 0,1955 gr. substans gav 5,7 ccm. kvävgas av 770 mm. och 14°.

II. 0,1949 gr. substans gav 0,4795 gr. CO_2, 0,0968 gr. H_2O samt 0,1510 gr. AgCl.

	Ber. f. $C_{21}H_{21}OCl_2N$	Funnet
C	67,37 %	67,12 %
H	5,65 %	5,56 %
N	3,74 %	3,51 %
Cl	18,96 %	19,17 %

Acetylderivat.

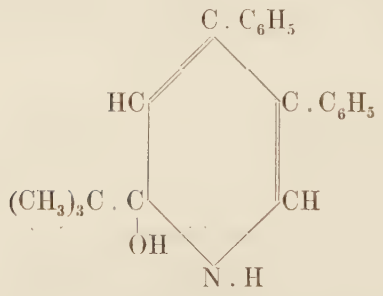
Den föregående föreningen övergöts med ättiksyreanhydrid försatt med en droppe koncentrerad svavelsyra samt kokades för returkylare under 1/2 timme. Vatten tillsattes, då en olja utföll, som inom kort stelnade till en fast massa. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa, vid 181° smältande kristaller.

Analys:

0,2033 gr. substans gav 0,4953 gr. CO_2 samt 0,0950 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{23}H_{23}O_2NCl_2$	Funnet
C	66,34 %	66,46 %
H	5,56 %	5,23 %

2-3-Difenyl-5-oxi-5-tertiärbutylpyridindihydrid.



Tre gram pivalylfenyloxidoetan upphettades i tillsmält rör under 2 1/2 timmar vid 125° med en mättad alkohollösning av amoniak. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls en i ljusgröna prismer kristalliserande substans, som smälter vid 170—172° med röd smälta. Den är tämligen lättlöslig i organiska lösningsmedel, löses även av koncentrerade syror. De bildade salterna ha i vissa fall isolerats men sönderdelas vid förvaring.

Analys:

I. 0,1879 gr. substans gav 0,5670 gr. CO_2 samt 0,1308 gr. H_2O.

II. 0,2074 gr. substans gav 8,2 ccm. kvävgas av 20° och 764 mm.

	Ber. f. $C_{21}H_{23}ON$	Funnet
C	82,58 %	82,30 %
H	7,59 %	7,79 %
N	4,60 %	4,63 %

Acetylderivat.

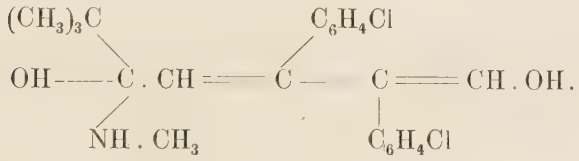
Ett acetylderivat framställdes på vanligt sätt. Det kristalliserar i färglösa prismer, som smälta vid 171—172°. Tämligen svårlösligt i alkohol.

Analys:

5,404 mg. substans gav 15,780 mg. CO_2 samt 3,307 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{23}H_{25}O_2N$	Funnet
C	79,50 %	79,66 %
H	7,26 %	6,84 %

1-Metylamino-1-tertiärbutyl-3-4-diparaklorfenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.



Ett gram av pyridinföreningen löstes i isättika, varefter en koncentrerad natriumnitritlösning droppvis och under avkylning tillsattes. Lösningen fick stå c:a en timme, då vatten tillsattes. Härvid utfälldes en substans, som avfiltrerades. Föreningen visade sig mycket svår att erhålla i rent tillstånd på grund av sin stora benägenhet att försmetas vid behandling med olika lösningsmedel. Ur alkohol avskildes den som en olja, vilken först efter en längre tid stelnade till en kristallmassa. Föreningen omkristalliserades ur isättika, vari den löses med skarpt röd färg. Kristallerna äro gula, stavformiga samt smälta vid 144°. Föreningen färgas ej av järnklorid i alkohollösning. Den reagerar momentant med brom samt avfärgar kaliumpermanganat i acetonlösning.

Analys:

I. 4,107 mg. substans gav 9,728 mg. CO_2 samt 2,453 mg. H_2O.
II. 0,1888 gr. substans gav 0,4490 gr. CO_2 samt 0,0971 gr. H_2O.
III. (Klasonanalys.) 0,1592 gr. substans gav 0,1126 gr. AgCl.
IV. 0,1841 gr. substans gav 5,2 ccm. kvävgas av 14° och 757 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{25}O_2NCl_2$	Funnet I	Funnet II
C	65,02 %	64,62 %	64,88 %
H	6,20 %	6,68 %	5,75 %
N	3,43 %	3,35 %	
Cl	17,45 %	17,49 %	

Acetylderivat.

Den föregående föreningen löstes i ättiksyreanhydrid försat med en droppe koncentrerad svavelsyra samt kokades c:a 5 minuter. Lösningen antog mörkröd färg. Den uthälldes i vatten, då en olja utföll, som efter en tid genom utröring med varm alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls gula prismer, som smälta vid 71—72°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

3,577 mg. substans gav 8,295 mg. CO_2 samt 2,034 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{28}H_{31}O_5NCl_2$	Funnet
C	63,15 %	63,26 %
H	5,87 %	6,36 %

Isomer form av

1-Metylamino-1-tertiärbytyl-3-4-diparaklorfenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.

Föreningen erhölls vid kokning av den med salpetersyrlighet och diparaklorfenyloxitertiärbutylmetylpyridindihydrid framställda substansen med fenylhydrazin i överskott i alkoholisk lösning. Den kristalliserar i gula, stavformiga kristaller, som sönderdelas vid 100°.

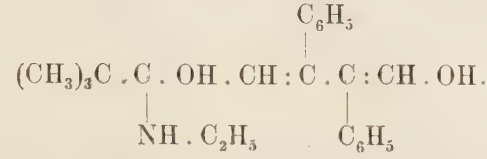
Analys:

I. 3,827 mg. substans gav 9,084 mg. CO_2 samt 2,360 mg. H_2O

II. 4,752 mg. substans gav 0,163 ccm. kvävgas av 17° och 731 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{22}O_2NCl_2$	Funnet
C	65,02 %	64,76 %
H	6,20 %	6,90 %
N	3,43 %	3,88 %

1-Etylamino-1-tertiärbutyl-3-4-difenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.



Föreningen framställdes genom behandling av motsvarande pyridindihydrid med salpetersyrlighet. Den erhölls i gula, välutbildade nålar, som smälta vid 187—188°. Den är svårlöslig i alkohol, lättlöslig i benzol och isättika. Föreningen erhölls även vid inverkan av fosforpentaklorid på en benzollösning av pyridindihydriden.

Analys:

I. 5,510 mg. substans gav 15,984 mg. CO_2 samt 3,890 mg. H_2O.

II. 0,1068 gr. substans gav 3,7 ccm. kvävgas av 16° och 766 mm.

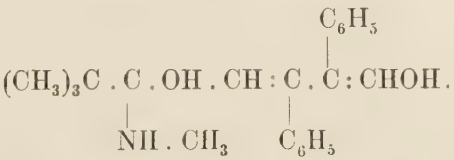
	Ber. f. $C_{23}H_{29}O_2N$	Funnet
C	78,59 %	79,14 %
H	8,30 %	7,90 %
N	3,98 %	4,12 %

Molekylarviktsbestämning.

0,1440 gr. substans förorsakade löst i 30,73 gr. etylenbromid en fryspunktsnedsättning av 0,149°.

Ber. f. $C_{23}H_{29}O_2N$	Funnet
351	371

1-Metylamino-1-tertiärbutyl-3-4-difenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.



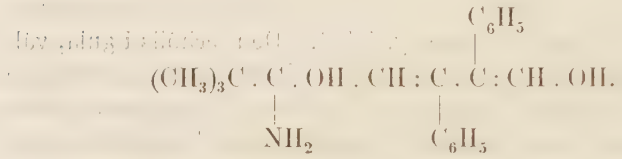
Föreningen framställdes på analogt sätt som föregående. Den erhålles i vackra, gula nålar, som smälta vid 185°. Den är svårlöslig i alkohol.

Analys:

4,603 mg. substans gav 13,200 mg. CO_2 samt 3,238 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{22}H_{27}O_2N$	Funnet
C	78,29 %	78,23 %
H	8,07 %	7,87 %

1-Amino-1-tertiärbutyl-3-4-difenyl-pentdien-2-4-diol-1-5.



Föreningen erhölls genom behandling med salpetersyrlighet av motsvarande pyridindihydrid. Den kristalliserar i gula nålar. Smältpunkt 191—192°. Den är svårlöslig i alkohol. Den löses isättika med röd färg.

Analys:

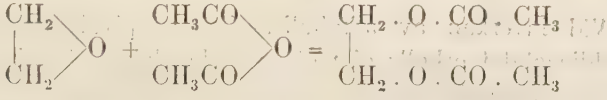
I. 3,829 gr. substans gav 11,007 mg. CO_2 samt 2,614 mg. H_2O.

II. 0,1645 gr. substans gav 6,1 ccm. kvävgas av 15° och 766 mm.

	Ber. f. $C_{21}H_{25}O_2N$	Funnet
C	77,98 %	78,42 %
H	7,79 %	7,64 %
N	4,33 %	4,43 %

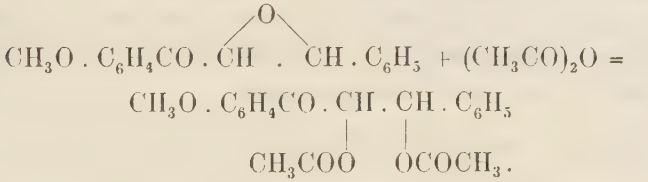
Behandling med syreanhydrider.

Med syreanhydrider reagera de flesta oxidoföreningar under addition och bildning av glykolestrar. Så erhöll Wurtz (A. 113, 255) av etylenoxid och ättiksyreanhydrid glykoldiacetat.

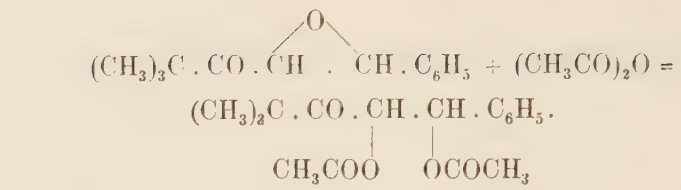


Likaledes reagerar epiklorhydrin med ättiksyreanhydrid under bildning av diacetoklorhydrin (Darmstädter A. 148, 121).

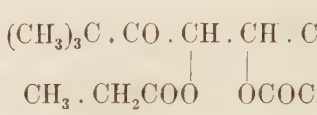
Vid behandling av anisoylfenyloxidoetan med ättiksyreanhydrid erhöll Jörlander (B. 50, 407) anisoylfenylglykoldiacetat.



Pivalylfenyloxidoetan och pivalylparaklorfenyloxidoetan förhålla sig på samma sätt till syreanhydrider. Deras reaktionsförhållanden hava undersökts till följande syreanhydrider: Ättiksyreanhydrid, propionsyreanhydrid, smörsyreanhydrid, valeriansyreanhydrid, bernstensyreanhydrid och ftalsyreanhydrid. Reaktionerna hava i allmänhet utförts så, att anhydriden fått inverka direkt oftast med ett spår av koncentrerad svavelsyra under olika grad av uppvärmning. Härvid har i allmänhet smeter bildats, som ej kunnat närmare undersökas. Blott i tre fall hava kristalliserande produkter erhållits. Pivalylfenyl- och pivalylparaklorfenyloxidoetan giva sålunda med ättiksyreanhydrid additionsföreningar, som i analogi med föregående måste vara motsvarande glykoldiacetater.



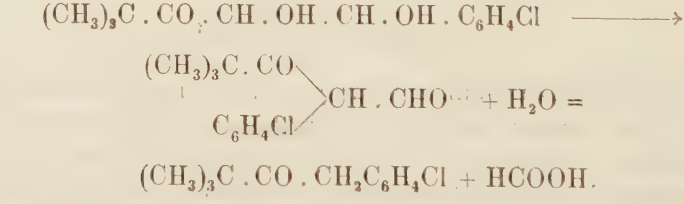
Likaledes bildas vid behandling av pivalylparaklorfenyloxidoetan med propionsyreanhydrid 1-pivalyl-2-paraklorfenylglykoldipropionsyreester.



Vid inverkan av alkoholiskt kali på pivalylparaklorfenylglykoldiacetatet erhölls ej motsvarande glykol utan i stället en vid 52° smältande förening av sammansättningen $C_{12}H_{15}OCl$.

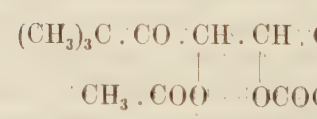
Denna reaktion tycks vara analog med den av JÖRLANDER (B. 50, 407) iakttagna vid inverkan av kali på anisoylfenylglykoldiacetat. Härvid erhölls som reaktionsprodukt anisylbenzylketon, vilken uppstått på så sätt, att den primärt bildade glykolen under vattenavspjälkning omlagrats till en β-ketonaldehyd, som sedan spjälkats i anisylbenzylketon och myrsyra.

Den erhållna föreningen $C_{12}H_{15}OCl$ skulle i analogi härmed utgöra tertiärbutylparaklorbenzylketon.



Experimentellt.

1-Pivalyl-2-fenyl-glykoldiacetat.



Tre gram pivalyfenyloxidoetan övergöts med 10 gr. ättiksyreanhydrid försatt med en droppe koncentrerad svavelsyra.

Substansen löstes härvid genast. Lösningen uppvärmdes på vattenbad ungefär en timma, varvid den antog en rödaktig färg. Härefter tillsattes vatten, då en gul olja utföll, som genom behandling med utspädd alkohol bragtes att kristallisera. Efter omkristallisation ur alkohol erhölls föreningen i form av färglösa tavlor, som smälta vid 97—98°. Den är mycket lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,2014 gr. substans gav 0,4903 gr. CO_2 samt 0,1310 gr. H_2O.

	Ber. f. $C_{17}H_{22}O_5$	Funnet
C	66,64 %	66,41 %
H	7,24 %	7,29 %

1-Pivalyl-2-paraklorfenyl-glykoldiacetat.

Två gram pivalylparaklorfenyloxidoetan övergöts med ättiksyreanhydrid, vartill satts en droppe koncentrerad svavelsyra. Den erhållna lösningen kokades för återloppskylare under 20 min. En gulbrun vätska bildades, som uthälldes i vatten, då en olja utföll, som efter en tid stelnade till en fast massa. Genom omkristallisation ur alkohol erhölls färglösa tavlor, som smälta vid 104°. Föreningen är lättlöslig i organiska lösnings medel.

Analys:

7,047 mg. substans gav 15,544 mg. CO_2 samt 4,159 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{17}H_{21}O_5Cl$	Funnet
C	59,90 %	60,16 %
H	6,21 %	6,60 %

1-Pivalyl-2-paraklorfenyl-glykoldipropionat.

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(O \cdot COC_2H_5) \cdot CH(O \cdot COC_2H_5) \cdot C_6H_4Cl.$$

Ett gram oxidoförening övergöts med några kubikcentimeter propionsyreanhydrid försatt med ett par droppar koncentrerad svavelsyra. Härefter kokades under 10 minuter för återloppskylare. Vätskan antog en nästan svart färg. Vatten tillsattes, då en olja utföll, som utrördes med alkohol. Efter en tid

avskilde sig en kristallmassa, som omkristalliserades ur alkohol. Fina, färglösa nålar, som smälta vid 132°. Lättlöslig.

Analys:

6,086 mg. substans gav 3,819 mg. H_2O samt 13,840 mg. CO_2.

	Ber. f. $C_{19}H_{25}O_5Cl$	Funnet
C	61,86 %	62,04 %
H	6,83 %	7,02 %

Tertiärbutyl-paraklorbenzyl-keton.

$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2C_6H_4Cl$.

0,3 gr. pivalylparaklorfenylglykoldiacetat löstes i alkohol samt försattes med en alkoholisk lösning av 0,15 gr. kaliumhydrat. Lösningen kokades en timma för återloppskylare. Härefter tillsattes vatten, då en fast substans utföll, som omkristalliserades ur alkohol. Föreningen erhölls i färglösa tavlor, som smälta vid 52°. Den är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

5,723 mg. substans gav 14,319 mg. CO_2 samt 3,889 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{12}H_{15}OCl$	Funnet
C	68,39 %	68,24 %
H	7,17 %	7,60 %

Behandling med syreklorider.

Vid behandling av pivalylparaklorfenyloxidoetan med acetylklorid har en additionsförening $C_{15}H_{18}O_3Cl$ erhållits. Det kan emellertid vara möjligt, att denna förening bildats med en klorhydrin som mellanprodukt, vilken sedan acetylerats. Kloratomens och den acetylerade hydroxylgruppens inbördes läge ha på grund av bristande material ej kunnat bestämmas. Föreningens sammansättning bör motsvaras av någondera av följande formler:

I. $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CHClC_6H_4Cl.$

II. $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH(OCOCH_3) \cdot C_6H_4Cl.$

Experimentellt.

β-Klor-β-paraklorfenyl-α-pivalyl-etylacetat

eller

β-Klor-α-paraklorfenyl-β-pivalyl-etylacetat.

Ett gram pivalylparaklorfenyloxidoetan kokades för återloppskylare, försedd med klorkalciumrör, med några kubikcentimeter acetylklorid under två timmar. En gulaktig lösning erhölls. Denna indunstades i vakuumexsickator, då en smetig produkt bildades, som efter en tid stelnade till en kristallmassa. Denna omkristalliserades ur alkohol, då fina, färglösa nålar erhöllos, som smälta vid 136°. Lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

5,712 mg. substans gav 11,872 mg. CO_2 samt 3,105 mg. H_2O.

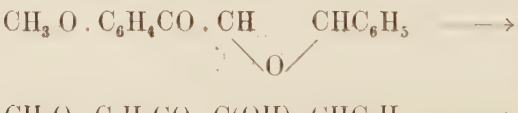
	Ber. f. $C_{15}H_{18}O_3Cl$	Funnet
C	56,78 %	56,68 %
H	5,72 %	6,08 %

Behandling med alkalier och syror.

Föreningar innehållande trelediga oxidoringar visa i allmänhet stor benägenhet till omlagringar i isomera karbonylföreningar och aldehyder. En dylik intramolekylär omlagring äger ofta rum redan vid inverkan av upphettning. Så övergår metylstyroloxid (Tiffeneau o. Fourneau C. r. 146, 697) spontant vid destillation vid vanligt tryck i hydratropaldehyd.

Lättats tycks emellertid dylika omlagringar av oxidoföreningar försiggå vid inverkan av syror eller alkalier. Sålunda övergår styroloxid (Tiffeneau o. Fourneau C. r. 146, 697) vid behandling med utspädda syror i fenylacetaldehyd.

Vid inverkan av alkoholiskt kali på anisoylfenyloxidoetan erhöll Jörlander (B. 50, 406) enolformen av en α-diketon anisyl-[β-fenyl-α-oxi-vinylketon, som delvis spontant omlagrades i ketoformen, anisylbenzylglyoxal.



På samma sätt har ett större antal substituerade ketoxidoföreningar överförts i motsvarande α-diketoner.

Som förut är nämnt giver pivalylfenyloxidoetan vid lindrig inverkan av alkalier en cis-transisomer.

Vid kraftigare inverkan av alkalier eller utspädda syror erhölls en gulaktig smet. Som denna trots flerfaldiga försök ej kunde bringas till kristallisation, gjordes försök att fram-

ställa derivat. Vid behandling med brom i kloroformlösning inträdde momentan reaktion, men någon kristalliserande produkt erhölls ej. Däremot har det lyckats att med ortofenylendiamin framställa ett kinoxalinderivat. Med järnklorid i alkohollösning erhålles en typisk enolfärgning. Härav framgår, att oxidoföreningen omlagrats i enolformen av en α-diketon, tertiärbutyl-β-fenyl-α-oxivinyl-keton, som kan övergå i den tantomera diketonen, tertiärbutyl-benzylglyoxal.

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,\overset{\diagup\,O\,\diagdown}{CH\;.\;CHC_6H_5} \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,C(OH):CH\,.\,C_6H_5 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3C\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_2C_6H_5\,.$$

Med fenylhydrazin erhålles en osazon. Däremot ha vid inverkan av hydroxylamin och hydrozin endast smetiga produkter erhållits.

Vid mycket kraftig inverkan av alkali på pivalylparaklorfenyloxidoetan ha i vissa fall erhållits paraklorbenzoesyra.

Experimentellt.

2-Benzyl-3-tertiärbutyl-kinoxalin.

$$\begin{array}{c} (CH_3)_3C\,.\,C - C\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; N \qquad\;\; N \\ \qquad\quad C_6H_4 \end{array}$$

Fyra gram pivalylfenyloxidoetan löstes i alkohol, varefter en koncentrerad vattenlösning av 1,2 gr. kaliumhydrat tillsattes. Lösningen kokades för återloppskylare under 1 timma, då den antog en skarpt röd färg. Vatten tillsattes samt saltsyra till neutral reaktion, då en gul olja utföll. Löst i kloroform adderar denna momentant brom. Den färgas av järnklorid i alkohollösning.

Ett gram av den erhållna oljan löstes i varm alkohol, varefter beräknad mängd ortofenylendiamin tillsattes. Lösningen upphettades på vattenbad c:a en halv timma samt fick stå över natten, då kinoxalinen utkristalliserade i färglösa, korta

stavar, som smälta vid 130—131°. Föreningen är lättlöslig i alkohol, benzol och isättika. Föreningen är mycket svår att framställa. Flera förnyade försök att erhålla densamma hava misslyckats.

Analys:

I. 0,1798 gr. substans gav 0,5420 gr. CO_2 samt 0,1191 gr. H_2O.

II. 0,1536 gr. substans gav 13,7 ccm. kvävgas av 15° och 759 mm.

	Ber. f. $C_{10}H_{20}N_2$	Funnet
C	82,56 %	82,24 %
H	7,30 %	7,41 %
N	10,14 %	10,56 %

Tertiärbutyl-benzyl-glyoxal-osazon.

Den vid behandling av pivalylfenyloxidoetan med kaliumhydrat erhållna smeten upphettades med överskott av fenylhydrazin i isättikelösning under en timma på vattenbad. Lösningen fick stå en längre tid, ungefär 1½ månad, då en kristallmassa avskildes. Efter omkristallisation ur alkohol erhöllos färglösa nålar, som smälta vid 135—136°. Utbyte mycket ringa.

Analys:

6,324 mg. substans gav 0,804 ccm. kvävgas av 15° och 769 mm.

	Ber. f. $C_{25}H_{28}N_4$	Funnet
N	14,58 %	15,25 %

Behandling med organomagnesiumföreningar.

Organomagnesiumföreningars inverkan på etylenoxider har varit föremål för ett flertal undersökningar, förnämligast av Grignard, Fourneau, Tiffeneau samt Henry. Så fann Grignard, att etylenoxid vid behandling med olika organomagnesiumföreningar (C. r. 136, 1260) giver primära alkoholer av typen $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Substituerade etylenoxider förhålla sig på olika sätt vid dylik inverkan. Fourneau och Tiffeneau (C. r. 145, 437) hava sålunda vid experiment med olika substituerade etylenoxider funnit, att reaktionen med monosubstituerade i allmänhet försiggår på följande sätt:

$$RCH \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2} + BrMgR_1 =$$

$$RCH \cdot OH \cdot CH_2R_1 + \ldots\ldots$$

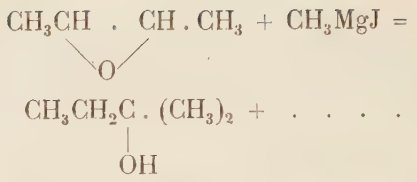
På så sätt reagerar epiklorhydrin och propylenoxid.

Hos disubstituerade har reaktionen oftast ett anomalt förlopp. De reagera nämligen såsom motsvarande isomera aldehyder eller ketoner, varför en omlagring först måste hava ägt rum.

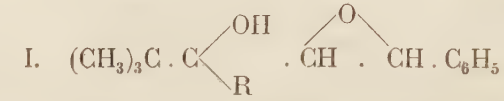
$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2} + BrMgR_1 =$$

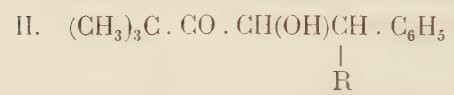
$$= \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CH \cdot CH(OH)R_1;$$

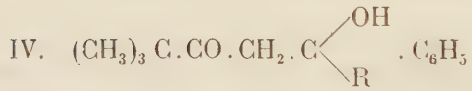
Sålunda bildas vid inverkan av metylmagnesiumjodid på symetrisk dimetyletylenoxid (Henry C. r. 145, 453) dimetyletylkarbinol.



Pivalylfenyloxidoetan bör teoretiskt sett kunna reagera med organomagnesiumföreningar både med sin ketogrupp och sin oxidogrupp. I analogi med föregående finns ju även den möjligheten, att den reagerar såsom motsvarande isomera diketon. Reaktionen mellan oxidoföreningen och organomagnesiumföreningen kan tänkas leda till uppkomst av följande produkter:



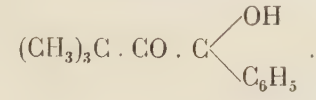




Dessutom kan ju reaktion äga rum med både keton och oxidogrupperna samtidigt.

Pivalylfenyl- och pivalylparaklorfenyloxidoetan hava behandlats med ett flertal organomagnesiumföreningar. Härvid har i allmänhet livlig reaktion iakttagits. Reaktionsprodukterna hava dock oftast utgjorts av oljor och smeter, som ej närmare kunnat undersökas. Blott i ett fall har en kristalliserande substans erhållits. Vid inverkan av fenylmagnesiumbromid på pivalylfenyloxidoetan erhålles nämligen en förening $C_{19}H_{22}O_2$. Tyvärr har denna erhållits i så ringa mängd, att några derivat

ej kunnat framställas. Så mycket har emellertid kunnat konstateras, att reaktionen ägt rum med oxidogruppen. Föreningen reagerar nämligen ej med klorväte eller bromväte och innehåller således ingen intakt oxidoring. Föreningens konstitution skulle således motsvaras av någon av formlerna II, III, IV eller V. Antagligast är på grund av oxidoföreningens benägenhet att omlagras i en α-diketon samt i analogi med förhållandet vid disubstituerade oxidoetaner att reaktionen lett till uppkomsten av en förening av typ V, 1-pivalyl-1-oxi-1-2-difenyl-etan.



Experimentellt.

1-Pivalyl-1-oxi-1-2-difenyletan.

En eterlösning av fenylmagnesiumbromid framställdes på vanligt sätt utav 0,48 gr. magnesium samt 3,1 gr. brombenzol. Två gram pivalylfenyloxidoetan, löst i absolut eter, tillsattes. En livlig reaktion förmärktes. Reaktionsblandningen upphettades c:a en timma på vattenbad till kokning. Vatten tillsattes samt utspädd svavelsyra till svagt sur reaktion. Eterlösningen torkades med klorkalcium. Efter avdestillation av etern erhölls en gulaktig smet, varur efter en längre tid en substans utkristalliserade, som omkristalliserades ur alkohol, då den erhölls i färglösa prismer, som smälta vid 126°. Föreningen är lättlöslig i varm alkohol, isättika och benzol. Den påverkas ej av HCl eller HBr. Utbyte ringa.

Analys:

4,164 mg. substans gav 12,350 mg. CO_2 samt 2,798 mg. H_2O.

	Ber. f. $C_{19}H_{22}O_2$	Funnet
C	80,81 %	80,92 %
H	7,86 %	7,52 %

Behandling med svavelhaltiga föreningar.

Över oxidoföreningars förhållande till svavelväte och analoga ämnen föreligga ej några uppgifter i litteraturen. Med hänsyn till oxidoföreningarnes reaktionsförhållanden i övrigt kunde en reaktion med svavelväteföreningar anses sannolik.

Pivalylfenyloxidoetan reagerar emellertid ej vid inverkan av svavelväte, etylmerkaptan och tioglykolsyra. Försöken ha i allmänhet utförts så, att oxidoföreningen upphettats i tillsmält rör vid olika temperaturer med svavelföreningarne med eller utan lösningsmedel. I alla fallen har oförändrat utgångsmaterial erhållits.

Behandling med fenol.

Fenol reagerar med etylenoxid under bildning av fenylglykoleter (Roithner M. 15, 655).

$$\begin{matrix} & O & \\ CH_2 & & CH_2 \end{matrix} + C_6H_5OH = CH_2OH \,.\, CH_2OC_6H_5 \,.$$

Vid behandling av pivalylfenyloxidoetan med fenol under varierande betingelser hava endast smetiga produkter erhållits, som ej närmare kunnat undersökas.

Behandling med piperidin.

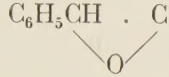
Vid upphettning av pivalylfenyloxidoetan med piperidin i tillsmält rör vid 150° erhölls en i fina nålar kristalliserande substans, som smälter vid 185°. Föreningen har på grund av brist på material ej närmare kunnat undersökas. Den visade sig vid analys ej innehålla kväve, varför piperidinet antagligen verkat spjälkande eller kondenserande.

Behandling med natriumbisulfat.

Vid inverkan av natriumbisulfat på pivalylfenyloxidoetan erhölls utgångsmaterialet oförändrat tillbaka.

Behandling med fosforhalogenföreningar.

Vid inverkan av fosforpentabromid på styroloxid erhöllo Fourneau och Tiffeneau (C. r. 146, 697) styrolbromid:



$$C_6H_5CH \cdot CH_2 + PBr_5 =$$

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot BrCH_2Br + POBr_3$$

På samma sätt reagera de flesta etylenoxider med fosforns halogenföreningar.

Pivalylfenyloxidoetan reagerar mycket livligt vid behandling med fosforpentaklorid och bromid. Reaktionsprodukterna ha emellertid trots varierande försöksbetingelser endast utgjorts av smeter, som ej närmare undersökts.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING.

Sid.

Förord.
Inledning 1
Kap. I. Oxidoföreningar 4
Kap. II. Oxidoföreningarnas reaktionsförhållanden:
Behandling med halogenväten 16
Behandling med ketonreagens 26
Behandling med aromatiska aminer 35
Behandling med amoniak och alifatiska aminer 47
Behandling med syreanhydrider 67
Behandling med syreklorider 71
Behandling med alkalier och syror 72
Behandling med organomagnesiumföreningar 75
Behandling med svavelhaltiga föreningar 78
Behandling med fenol 78
Behandling med piperidin 78
Behandling med natriumbisulfit 78
Behandling med fosforhalogenföreningar 79